

電子科学研究科

GD

K

14

静岡大学附属図書館

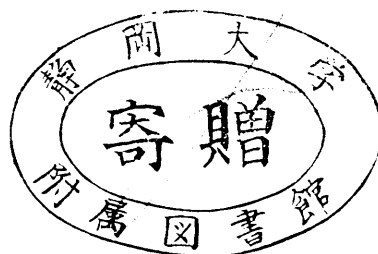
0002512325

R

電子受容体が配位したパラジウム錯体の合成  
および酸化還元反応に関する研究

静岡大学図書

平松光夫



## 目 次

第1章 緒 言	1
文 献	3
第2章 電子受容体が配位したパラジウム(0)錯体の合成	4
1 緒 言	4
2 実 験	5
2.1 5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノンの合成	6
2.2 電子受容体が配位した(ホスフィン)パラジウム(0)錯体 の合成と反応	6
2.3 電子受容体が配位した(ジエン)パラジウム(0)錯体の合成	8
2.4 キノン類のみが配位したパラジウム(0)錯体の合成	10
3 結果と検討	11
3.1 電子受容体が配位した(ホスフィン)パラジウム(0)錯体 の合成と反応	11
3.2 電子受容体が配位した(ジエン)パラジウム(0)錯体 の合成と性質	18
3.3 キノン類のみが配位したパラジウム(0)錯体の合成と性質	24
文 献	26
第3章 電子受容体が配位したパラジウム(0)錯体の電気化学的性質	28
1 緒 言	28
2 実 験	28
2.1 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$ の合成	29
2.2 電気化学的性質	29

3	結果と検討	30
3.1	遊離キノン誘導体の電気化学的性質	30
3.2	キノン誘導体が配位した(ホスフィン)パラジウム(0) 錯体の電気化学的性質	31
3.3	キノン誘導体が配位した(ジエン)パラジウム(0)錯体 の電気化学的性質	38
	文献	43

#### 第4章 パラジウム(0)錯体あるいはプチルリチウムによって

	促進された水素移動反応	44
1	緒言	44
2	実験	45
2.1	p-ベンゾキノンと1,4-ジヒドロフタル酸ジメチルとの反応	46
2.2	p-ベンゾキノンと2,5-ジヒドロアニソールとの反応	47
2.3	クロルアニルと1,4-ジヒドロフタル酸ジメチルとの反応	48
2.4	1,4-ナフトキノンと1,4-ジヒドロフタル酸ジメチルとの反応	48
2.5	1,4-ジヒドロフタル酸ジメチルおよび2,5-ジヒドロ アニソールのブランク実験	48
2.6	ビス(トリフェニルホスフィン)(p-ベンゾキノン)パラジウム (0)と1,4-ジヒドロフタル酸ジメチルとの化学量論反応	48
2.7	プチルリチウムと2,5-ジヒドロアニソールから得られた リチオジヒドロアニソールと重水との反応	49
2.8	プチルリチウムによって促進された2,5-ジヒドロアニソール と水素受容体との水素移動反応	49
2.9	ベンゾフェノンとの水素移動反応	52

2.10	ベンズアルデヒドあるいは塩化ベンゾイルと 水素化リチウムとの反応	53
3	結果と検討	53
3.1	パラジウム(0)錯体を触媒とするキノン類と1,4-ジヒドロ ベンゼン誘導体との水素移動反応	53
3.2	ブチルリチウムによって促進された2,5-ジヒドロアニソール の水素受容体への水素移動反応	58
	文 献	63
第5章	総 括	65
	謝 辞	68
	本論文に関する研究報告	69

## 第1章 緒 言

有機金属化学は、近年、急速に発展し、現在では化学の重要な一分野となっているのみならず、多くの他の分野とも深いかかわりをもつようになっている。たとえば、均一系触媒として触媒化学に、合成試薬として有機化学に、金属酵素モデルとして生物化学等にも波及している。しかしながら、有機金属の一つの重要な性質である電気化学的性質に関する報告は極端に少なく、その解明が強く待たれているのが現状である。また、有機金属錯体の電気化学的性質は、各種の水素の移動および貯蔵、酸化還元挙動等とも密接に関係している。

ところで、有機電導体は、1950年代半ば以来、活発に研究されており、一般に、機能の安定性や材料の耐環境性、耐久性などに実用的な問題点があるが、成形、成膜等の加工性や量産性などに優れている。そして、有機電導体を構成する電子供与体、受容体間の電荷の移動が微妙であり、かつ重要であると言われている。たとえば、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタン(以下TCNQと略記する)塩において、還元電位と電気伝導度との間には、密接な関係があり、ある限られた範囲内の還元電位の塩のみが著しい電気伝導度を示すと報告されている<sup>1)</sup>。

そこで、本研究では、まずTCNQやキノン類など、電子受容体が配位した新規なパラジウム(0)錯体を合成し、それらの錯体の構造と性質を、主として電気化学的手法によって解明した。電気化学的手法は、錯体中の電荷移動を直接的に、しかも定量的に評価することができるとともに、比較的容易な手法でもあり、錯体の構造および電導性等、電気的特性に関する基礎的知見を得るのに有用な手段となり得よう。

次に、有機化学の一つの夢である、有機化合物を用いた水素の貯蔵の基礎的研究として、水素貯蔵の素反応である水素の可逆的吸収・放出のうちの放出に相当する水素移動反応について検討した。近年、遷移金属を触媒とする均一系

水素化反応が、非常に活発に研究されている<sup>2)</sup>。一方、有機化合物を水素源とする水素移動もまた報告されている<sup>3)</sup>。しかしながら、ジヒドロベンゼン誘導体を水素供与体とする水素移動は、わずかに報告されてはいるが<sup>4)</sup>、水素供与体が、言わば酸化剤と呼ばれるものしか反応せず、非常に制約がある。この制約は、ジヒドロベンゼン誘導体が、それ自身は比較的還元力が小さいことに由来する。したがって、新しい有用な還元剤にするためには、何らかの方法で、その水素供与能を高める必要がある。そこで、著者は、生化学の分野における酸化還元補酵素であるニコチンアデニンジヌクレオチドのモデルである1,4-ジヒドロピリジン誘導体と比較し、塩基によるプロトンの引き抜きによって生じるシクロヘキサジエニルアニオンが、1,4-ジヒドロピリジン誘導体と等電子的であり、しかも、より反応性が大きく、より強い還元力を生じるであろうと考え、検討した結果、通常の1,4-ジヒドロピリジン誘導体のみでは還元できないベンゾフェノンをも還元することに成功した。芳香族化合物のBirch還元により容易に得られる1,4-ジヒドロベンゼン誘導体を出発物質とするこの試薬は、芳香族性の回復を駆動力とする新しい還元剤であり、有機合成への応用が期待できよう。以上の結果について、第2～第4章で述べる。

第2章では、一つの配位子内にキノン構造等、電子受容性およびジヒドロベンゼン構造等、供与性部位の両方をもつ新しい型の(ホスフィン)パラジウム(0)錯体、および他のキノン類を含めた相当する(ジエン)パラジウム(0)錯体、さらにキノン類のみが配位したパラジウム(0)錯体の合成と性質について検討した。

第3章では、電子受容体が配位したパラジウム(0)錯体の電気化学的性質をポーラログラフィーおよびサイクリックボルタンメトリーによって測定し、錯体形成に伴う、電子受容体の還元電位およびパラジウム(0)の酸化電位の変化を含めた錯体中の電荷移動について、また、ホスフィンおよびジエン配位子が電子受容体やパラジウム(0)に及ぼす影響についても比較検討した。

第4章では、水素供与体としてのジヒドロベンゼン誘導体とカルボニル化合物等との、パラジウム(0)あるいはプチルリチウムによって促進された水素移動反応について検討した。

第5章は、第2～第4章の結果を総括したものである。

## 文 献

- 1) J. B. Torrance, *Accounts Chem. Res.*, **12**, 79(1979).
- 2) B. R. James, *Advan. Organometal. Chem.*, **17**, 319(1979).
- 3) R. Spogliarich, G. Zassinovich, G. Mestroni, M. Graziani, *J. Organometal. Chem.*, **198**, 81(1980).
- 4) R. P. Thummel, W. E. Cravey, D. B. Contu, *J. Org. Chem.*, **45**, 1633(1980).

## 第2章 電子受容体が配位したパラジウム(0)錯体の合成

### 1 緒言

パラジウム(0)のオレフィン錯体に関する研究は、その錯体の不安定性および適切な合成ルートの不足のため、比較的限られている。[Pd(オレフィン)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](オレフィン=オクタフルオロ-2-ブテン, マレイン酸ジメチル, フマル酸ジメチル, 無水マレイン酸, エチレン, スチレン)<sup>1)~4)</sup>や[Pd(キノン)(L)<sub>2</sub>](キノン=p-ベンゾキノン類, 1,4-ナフトキノン類; L=トリフェニルホスフィン, ½(o-フェナントロリン), ½(2,2'-ピピリジン), ½(N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン)<sup>4)~6)</sup>型錯体については、二,三の報告がある。配位子として、オレフィンのみを含むパラジウム(0)錯体,(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)<sup>7)~10)</sup>もまた報告されている。

上述した錯体は、配位子として、キノンあるいは電子吸引性の置換基をもつオレフィンを含んでおり、その電子受容性によって安定化されているように思われる。パラジウム(0)は、ニッケル(0)や白金(0)のビス(1,5-シクロオクタジエン)錯体を合成するのに成功した方法を用いても類似のパラジウム(0)錯体が得られなかったように、通常のオレフィンに対しては、かなり低い親和性しか持っていない<sup>2)10)</sup>。また、伊藤らは、電子吸引性および電子供与性オレフィンの両方を含むパラジウム(0)錯体を報告している<sup>11)</sup>。

しかしながら、一つの配位子内に電子供与性オレフィン部位と電子吸引性キノンあるいはジヒドロキノン部位の両方をもつパラジウム(0)錯体は、合成されていない。本章では、5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノンおよび5,8,9,10-テトラヒドロ-1,4-ナフトキノンのビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)錯体の合成と性質について詳述する。これらの配位子は、キノンあるいはジヒドロキノン部位と、ジヒドロあるいはテトラヒドロ-ベンゼン型オレフィン部位の両方、すなわち酸化および還元部位の両方を含んでいるので、その合成お



よび性質の検討は興味深い。

また、前述したようにホスフィン類を含まないパラジウム(0)錯体に関する報告は、非常に限られている。ジベンジリデン錯体<sup>7)~10)</sup>および混合オレフィン錯体<sup>11)</sup>以外に、二、三報告されているオレフィンのみを配位子とするパラジウム(0)錯体<sup>6)~8)</sup>は、熱的に不安定であると報告されている。そこで、本章では、(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)錯体との比較を行なうために、相当するキノンおよびジエンを配位子としてもつパラジウム(0)錯体、およびキノンのみを含むパラジウム(0)錯体の合成についても詳述する。

## 2 実 験

### 一般的事項

IR測定には、日本分光IRA-1およびIRA-3型赤外分光光度計を使用した。NMR測定には、日立Perkin-Elmer高分解能NMRスペクトロメーターR-24およびR-600を使用し、内部標準テトラメチルシランからの $\delta$ 値(ppm)で表示した。元素分析は、京都大学分析センターに依頼した。

1,4-ジオキサソラン、ベンゼン、ジエチルエーテル、アセトン、ジクロロメタン、クロロベンゼン、クロロホルムは常法により乾燥蒸留した。1,4-ナフトキノンおよびp-ベンゾキノンは、市販品を再結晶あるいは昇華後、使用した。7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタン、塩化パラジウム(II)、四フッ化ホウ酸銀、1,5-シクロオクタジエン、2,5-ノルボルナジエンは市販品をそのまま使用した。テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)は、Coulsonの方法<sup>12)</sup>に、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)(クロロホルム)(以下DBA錯体と略記する)は、石井らの方法<sup>6)</sup>にそれぞれ従い、また5,8,9,10-テトラヒドロ-1,4-ナフトキノンは、Diels-Alder反応<sup>13)</sup>によって合成した。

## 2.1 5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノン〔/a〕の合成

5,8,9,10-テトラヒドロ-1,4-ナフトキノン(1.62g, 10.0mmol)を, 0.25NのKOHを含む1,4-ジオキサン(6.5ml)-水(4.0ml)混合溶媒中, 室温で10分間かくはんし, その後, 希塩酸で中和し, 5,8-ジヒドロキシ-1,4-ジヒドロナフタレン(1.41g, 87%)を沈殿として得た。mp 208~210°C (文献値<sup>13)</sup> 212°C)。次に, 5,8-ジヒドロキシ-1,4-ジヒドロナフタレン(1.26g, 7.77mmol)を濃硝酸(2.0ml)を含むジオキサン(10ml)中, 0°Cで約1時間かくはんすると, 暗緑色沈殿が現われた後, 均一の黄色溶液となった。この反応混合物に大過剰の水を加えると, 黄色沈殿が析出した。生成物をろ過し, 冷水で十分に洗浄後, 真空乾燥し, 〔/a〕の黄色結晶(883mg, 71%)を得た。mp 105~107°C (文献値<sup>13)</sup> 109°C)。

## 2.2 電子受容体が配位した(ホスフィン)パラジウム(0)錯体の合成と反応

2.2.1 ビス(トリフェニルホスフィン)(5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノン)パラジウム(0)〔/b〕の合成: 5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノン(554mg, 3.46mmol)とテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(4.00g, 3.46mmol)を, アルゴン下, 室温でベンゼン(80ml)中に溶解した。混合物を室温で5時間かくはんすると, 赤かっ色の沈殿が析出した。これを, ろ過しジエチルエーテルで洗浄後, 真空乾燥した。生成物をアセトンより再結晶しオレンジ色の結晶〔/b〕を得た(2.27g, 83%)。

2.2.2 ビス(トリフェニルホスフィン)(5,8,9,10-テトラヒドロ-1,4-ナフトキノン)パラジウム(0)〔2b〕の合成: 2.2.1と同様に, 5,8,9,10-テトラヒドロ-1,4-ナフトキノン(561mg, 3.46mmol)とテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(4.00g, 3.46mmol)の混合物をベンゼン(40ml)とジエチルエーテル(40ml)の混合溶媒中で, 室温5時間反応させ, 淡黄色沈殿として〔2b〕を得た(2.00g, 71%)。

2.2.3 ビス(トリフェニルホスフィン)ビス(7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタン)パラジウム(0)の合成：2.2.1と同様に，7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタン(97.8mg,0.479mmol)とテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(553mg,0.479mmol)とをアルゴン下，室温で，ベンゼン(20ml)中に溶解した。溶解するとすぐに，暗紫色の沈殿が析出した。これを室温で24時間かくはんした後，ろ過し，ベンゼンおよびジエチルエーテルで洗浄し，未反応のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)と副生するトリフェニルホスフィンを除去した。得られた固体を真空乾燥し，〔5b〕の粗結晶を得た(179mg,72%)。トルエンより再結晶し，暗紫色結晶〔5b〕を得た。mp 211~214°C(分解)；IR(CHCl<sub>3</sub>) 2204(ν<sub>C≡N</sub>)，1600cm<sup>-1</sup>(ν<sub>C=C</sub>)。

分析値 C 69.23%，H 3.98%

C<sub>60</sub>H<sub>38</sub>N<sub>8</sub>P<sub>2</sub>Pdとしての計算値 C 69.34%，H 3.69%

2.2.4 錯体〔2b〕と酸素との反応：錯体〔2b〕(200mg,0.25mmol)のジクロロメタン(10ml)溶液に，室温で酸素を2時間通ずると，反応溶液は黄色からかつ色に変化した。溶媒留去後，未反応錯体〔2b〕の配位したオレフィニックプロトンと酸化により生成した錯体〔/b〕の相当するプロトンのシグナルの比が4対1で観察された(重クロロホルム中での反応混合物のNMRシグナルの面積比から計算)。

2.2.5 錯体〔/b〕とクロロベンゼンとの反応：錯体〔/b〕(200mg,0.76mmol)のジクロロメタン溶液に，クロロベンゼン(85mg,0.76mmol)を加え，24時間加熱還流させた。反応終了後，溶媒留去すると，トラップされた溶媒中に，ベンゼンのNMRシグナルに相当する7.37ppmのシングレットが観察された。溶媒留去後の残さをアセトンで再結晶し，ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)を得た。この錯体は，分解温度260~265°C(文献値<sup>14)</sup>259~260°C)および元素分析(分析値 C 62.04%，H 4.44%，C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pdとしての計算値 C 61.61%，H 4.31%)によって確認された。

**2.2.6** 錯体〔/b〕あるいは〔2b〕とキノン類との配位子交換反応：  
錯体〔2b〕(300mg, 0.38mmol)のクロロホルム溶液に遊離の配位子〔/a〕(60mg, 0.38mmol)のクロロホルム溶液を室温で加え，混合物を12時間かくはんした。溶媒留去後，未反応錯体〔2b〕および錯体〔/b〕の配位したオレフィンックプロトンのシグナルの面積比は，5対9のモル比で存在することが確認された。錯体〔/b〕と遊離の配位子1,4-ナフトキノン〔3a〕との配位子交換反応も同様な反応条件で行なった。溶媒留去後，得られた反応混合物のNMRシグナルおよびIR吸収バンドは，ビス(トリフェニルホスフィン)(1,4-ナフトキノン)パラジウム(0)〔3b〕と遊離の配位子〔/a〕の混合物に一致した。

### 2.3 電子受容体が配位した(ジエン)パラジウム(0)錯体の合成

**2.3.1** (p-ベンゾキノン)(1,5-シクロオクタジエン)パラジウム(0)〔4c〕の合成：p-ベンゾキノン(314mg, 2.91mmol)，1,5-シクロオクタジエン(以下CODと略記する，667mg, 6.18mmol)，およびジベンジリデンアセトン(DBA)錯体(467mg, 0.452mmol)をアルゴン下，室温でアセトン(10ml)中に溶解し，混合物を室温で約1時間かくはんした。DBA錯体の結晶は，時間とともに徐々に減少し，約30分後に急激な減少が起こり，やがて結晶はほぼ完全に消失し深赤色溶液となった。この溶液をろ過し，未反応のDBA錯体を除去した後，ろ液にジエチルエーテル(10ml)をゆっくり加え冷却した。生じた黒かつ色の結晶をろ過し，冷アセトン(3ml)，つづいてジエチルエーテル(12ml)で洗浄後，真空乾燥し板状結晶〔4c〕を得た(233mg, 80%)。

**2.3.2** (p-ベンゾキノン)(2,5-ノルボルナジエン)パラジウム(0)〔4d〕の合成：2.3.1と同様にして，p-ベンゾキノン(173mg, 1.68mmol)，2,5-ノルボルナジエン(556mg, 6.05mmol)およびDBA錯体(192mg, 0.186mmol)をアルゴン下，室温でトルエン(15ml)に溶解し，混合物を室温で約40分間かくはんし，濃赤紫色均一溶液を得た。この溶液をろ過し，ろ液を減圧下5mlまで濃縮し，こ

れにジエチルエーテル(10ml)をゆっくり加え冷却した。生じた黄かつ色の沈殿をろ過し、冷トルエン(3ml)つづいてジエチルエーテル(12ml)で洗浄後、真空乾燥し〔4d〕を得た(77.5mg,68%)。

**2.3.3** (5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノン)(1,5-シクロオクタジエン)パラジウム(0)〔/c〕の合成：5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノン(0.744g,4.65mmol), COD(1.03g,9.54mmol)およびDBA錯体(0.637g,0.616mmol)をアルゴン下、室温でアセトン(10ml)中に溶解し、混合物を約50分間、室温でかくはんした。DBA錯体の結晶は、時間とともに徐々に減少し、約30分後に急激な減少が起こり、やがて結晶はほぼ完全に消失し、赤色均一溶液となった。この溶液をろ過し、未反応のDBA錯体を除去した後、ろ液にジエチルエーテル(20ml)をゆっくり加え冷却した。生じた黄赤色の針状結晶をろ過し、冷アセトン(5ml)つづいてジエチルエーテル(15ml)で洗浄後、真空乾燥し、〔/c〕を得た(226mg,49%)。

**2.3.4** (1,4-ナフトキノン)(COD)パラジウム(0)〔3c〕の合成：2.3.1と同様にして、1,4-ナフトキノン(356mg,2.25mmol), COD(466mg,4.31mmol)およびDBA錯体(605mg,0.585mmol)をアルゴン下、室温でアセトン(10ml)に溶解し、混合物を室温で約90分間かくはんし、濃赤色均一溶液を得た。この溶液をろ過し、未反応のDBA錯体(605mg,0.585mmol)を除去した後、ろ液を冷却し、生じた赤色錯体を洗浄後、真空乾燥し、柱状結晶〔3c〕を得た(240mg,55%)。

**2.3.5** (ジュロキノン)(COD)パラジウム(0)〔6c〕の合成：2.3.1と同様にして、ジュロキノン(502mg,3.06mmol), COD(398mg,3.69mmol)およびDBA錯体(848mg,0.820mmol)をアルゴン下、室温でアセトン(20ml)に溶解し、混合物を室温で約1時間かくはんし、深赤色均一溶液を得た。この溶液をろ過し、未反応のDBA錯体を除去した後、ろ液にジエチルエーテル(20ml)をゆっくり加え冷却した。生じた黄かつ色結晶をろ過し、冷アセトン(5ml)つづいてジエチルエーテル(15ml)で洗浄後、真空乾燥し、柱状結晶〔6c〕を得た(298mg,48

%)。

**2.3.6 ジエン錯体〔4c〕とトリフェニルホスフィンとの配位子交換反応：**(p-ベンゾキノン)(COD)パラジウム(0)〔4c〕(65.0mg, 0.202mmol)を10mlナス型フラスコに採り，これにクロロホルム(5ml)を加え，均一に溶解させた。この中にトリフェニルホスフィン(106mg, 0.404mmol)を加え，約10分間かくはんした。濃赤色の均一溶液は，トリフェニルホスフィンを加えると，やがて赤とう色に変化した。溶媒留去後，得られた赤とう色の固体をヘキサン(20ml)で洗浄後，真空乾燥し，ビス(トリフェニルホスフィン)(p-ベンゾキノン)パラジウム(0)〔4b〕をほぼ定量的に得た。また，ビス(トリフェニルホスフィン)(p-ベンゾキノン)パラジウム(0)〔4b〕にクロロホルム中，室温で1,5-シクロオクタジエンを反応させ，逆反応が起こらないことを確認した。

## 2.4 キノン類のみが配位したパラジウム(0)錯体の合成

**2.4.1 DBA錯体とp-ベンゾキノンとの反応：**p-ベンゾキノン(2.09g, 19.4mmol)およびDBA錯体(918mg, 0.888mmol)をアルゴン下，室温でアセトン(10ml)に溶解し，混合物を室温で約100分間かくはんした。DBA錯体の結晶は，約30分で完全に消失し，黄かつ色の粒状結晶が時間とともに徐々に析出した。かくはん終了後，冷却し，生じた黄かつ色結晶をろ過し，冷アセトン(5ml)つづいてジエチルエーテル(15ml)で洗浄後，真空乾燥し，粒状結晶を得た(410mg)。

**2.4.2 DBA錯体と5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノンとの反応：**2.4.1と同様にして，5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノン(853mg, 5.33mmol)およびDBA錯体(277mg, 0.268mmol)をアルゴン下，室温でアセトン(10ml)に溶解し，混合物を室温で約100分間かくはんした。DBA錯体は，時間とともに徐々に減少し，同時に暗緑色の粒状結晶が析出し始めた。DBA錯体は，約40分で完全に消失し，暗緑色結晶が徐々に増加した。かくはん終了後，冷却し，生じた暗緑色結晶をろ過し，冷アセトン(5ml)つづいてジエチルエーテル(15ml)で洗浄後，真空乾燥

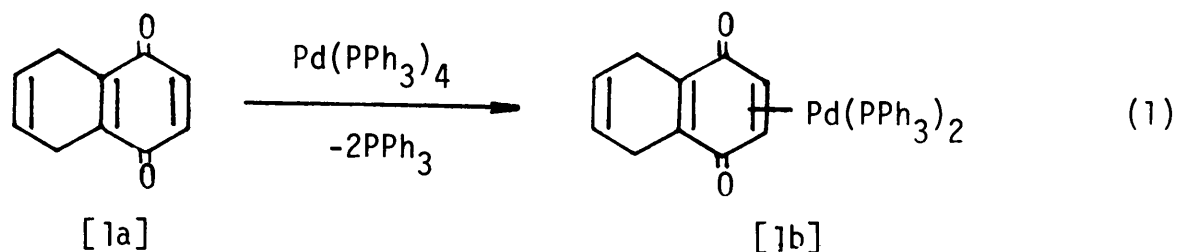
し、粒状結晶〔/e〕を得た(155mg)。

2.4.3 DBA錯体と1,4-ナフトキノンとの反応：2.4.1と同様にして、1,4-ナフトキノン(1.62g, 10.3mmol)およびDBA錯体(484mg, 0.468mmol)をアルゴン下、室温でアセトン(10ml)に溶解し、混合物を室温で約100分間かくはんした。DBA錯体は、時間とともに徐々に減少し、同時に黄かつ色の粒状結晶が析出し始めた。DBA錯体は、約30分で完全に消失し、黄かつ色結晶が徐々に増加した。かくはん終了後、冷却し、生じた黄かつ色結晶をろ過し、冷アセトン(5ml)つづいてジエチルエーテル(15ml)で洗浄後、真空乾燥し粒状結晶〔3e〕を得た(377mg)。

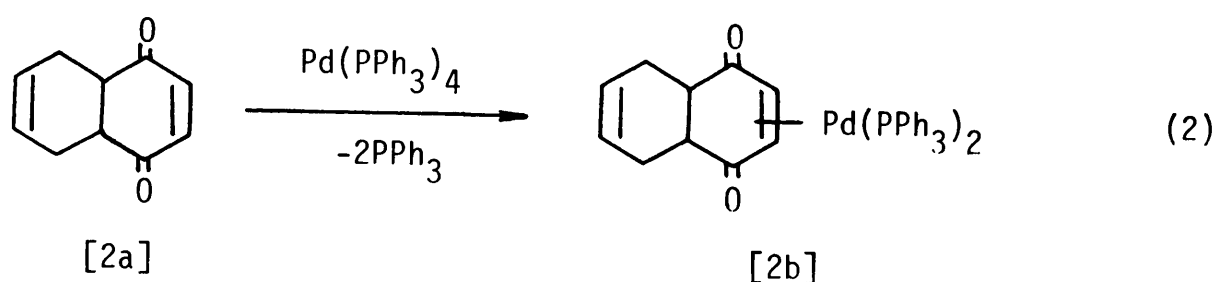
### 3 結果と検討

#### 3.1 電子受容体が配位した(ホスフィン)パラジウム(0)の合成と反応

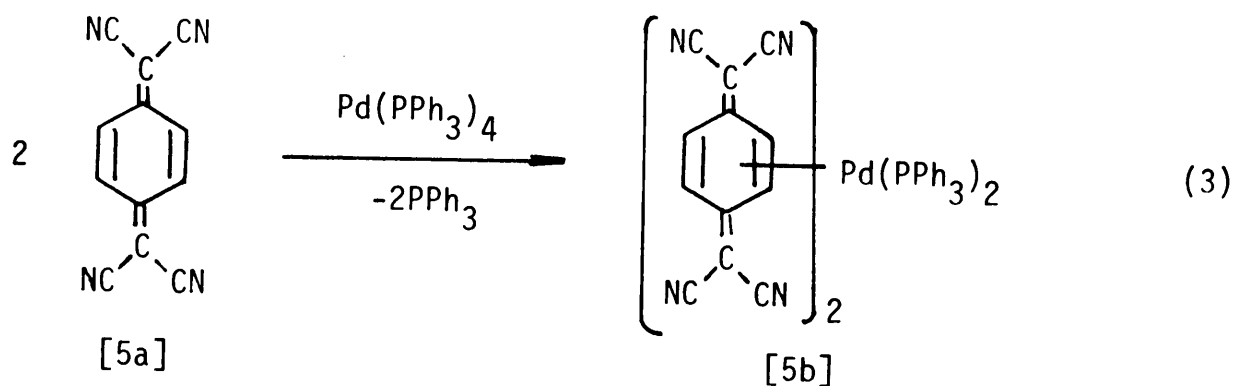
3.1.1 (ホスフィン)パラジウム(0)錯体の合成：アルゴン下、ベンゼン中、モル比1対1でテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)と5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノン〔/a〕を反応させ、83%の収率でビス(トリフェニルホスフィン)(5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノン)パラジウム(0)〔/b〕を得た(式1)。反応混合物は、最初、均一な赤かつ色溶液であったが、その後徐々に、とう色沈殿としてパラジウム(0)錯体〔/b〕が析出した。



同様に、ベンゼン/ジエチルエーテル(1:1)中、5,8,9,10-テトラヒドロ-1,4-ナフトキノン〔2a〕と等モル量のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)を反応させ、71%の収率でビス(トリフェニルホスフィン)(5,8,9,10-テトラヒドロ-1,4-ナフトキノン)パラジウム(0)〔2b〕が得られた(式2)。このパラジウム(0)錯体〔2b〕は、反応中、淡黄色沈殿として徐々に生成した。このように混合溶媒を用いることによって、錯体を沈殿として得る方法は、単離の容易さおよび収率向上の点から優れていると考えられる。



また、ベンゼン中、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタン(TCNQ)〔5a〕とテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)を反応させ、72%の収率でビス(トリフェニルホスフィン)ビス(7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタン)パラジウム(0)〔5b〕が得られた(式3)。このパラジウム(0)錯体〔5b〕は、反応開始とともにすぐに暗紫色沈殿として析出した。



これら三つの錯体は、空气中、固体状態ではかなり安定であったが、通常の有機溶媒中では徐々に分解した。錯体〔2b〕は、最も高い溶解性を示したが



一方，錯体〔5b〕は，ほとんどの溶媒に対して難溶性であった。錯体〔1b〕は，ジクロロメタンやクロロホルムには可溶であった。表1に，これらの新しい(ホスフィン)パラジウム(0)錯体の分解温度および元素分析結果を要約して示す。

Table 1 Decomposition points and analytical data in Pd(quinone derivatives)<sub>n</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (n=1 or 2)<sup>a)</sup>

No.	Complexes Quinone derivatives	Yield (%)	Decomp. (°C)	Analyses found (calcd.)(%)	
				C	H
[1b]	5,8-Dihydro-1,4-naphthoquinone	83	171-176	69.82 (69.83)	4.85 (4.84)
[2b]	5,8,9,10-Tetrahydro-1,4-naphthoquinone	71	159-165	69.72 (69.66)	5.31 (5.08)
[5b]	7,7,8,8-Tetracyano-p-quinodimethane	72	211-214	69.23 (69.34)	3.98 (3.69)

a) n=2 only for [5b].

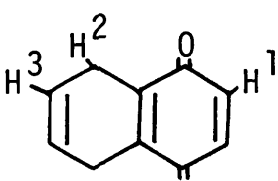
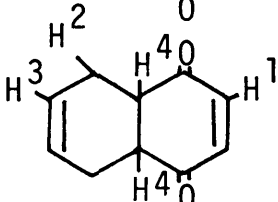
3.1.2 (ホスフィン)パラジウム(0)錯体のNMRおよびIRスペクトル：錯体〔1b〕と〔2b〕の構造に関する情報を得るために<sup>1</sup>H NMRとIRスペクトルを重クロロホルム中およびクロロホルム中でそれぞれ測定した。なお，錯体〔5b〕は，難溶性のために明りょうなスペクトルデータを得ることはできなかった。表2に錯体〔1b〕と〔2b〕のNMRおよびIRデータを示す。これらの錯体は，遊離の配位子のシグナルと異なり，4.60と4.29ppmにそれぞれシグナルを示した。これらのシグナルは，孤立したオレフィニックプロトンH(3)ではなく，共役したオレフィニックプロトンH(1)に帰属されよう。このことは，これらのシグナルの吸収位置が，ビス(トリフェニルホスフィン)(1,4-ナフトキノン)パラジウム(0)〔3b〕の吸収，4.71ppmに近似していることから支持されよう。また，〔1b〕と〔2b〕のNMRスペクトルにおいて，孤立したオレ

フィニックプロトンH(3), メチレンプロトンH(2)およびメチンプロトンH(4)が約0.1~0.7ppm高磁場シフトすることもまた観察された。しかしながら, これらのシフトは, 共役したオレフィニックプロトンH(1)のシフトと比較するとかなり小さい。したがって, パラジウム(0)は共役した炭素・炭素二重結合に配位していると考えられる。すなわち, パラジウム(0)は配位したオレフィニックキノン中のオレフィン部位で配位していると考ええるより, キノン部位で配位していると考えられよう。このことは, IRスペクトルの測定結果からも支持される。IRスペクトルにおいて, オレフィニックキノンのカルボニル基の伸縮振動は, パラジウム(0)への配位によって,  $40\sim 50\text{cm}^{-1}$ 低波数シフトした。これに対し,  $\text{Mo}(\text{アクロレイン})_2(\text{CO})_2$ の場合には, カルボニル基の伸縮振動の吸収位置は大きく変化し,  $150\text{cm}^{-1}$ も低波数シフトする。これは, アクロレインのモリブデン金属への配位結合において, 共役カルボニル配位子の炭素・炭素二重結合および炭素・酸素二重結合の両方が関与しているために, カルボニル基の大きな低波数シフトが観察されることが考えられている<sup>15)</sup>。このような共役配位とは対照的に,  $\text{Pd}(\text{オレフィン})(\text{PPh}_3)_2$ (オレフィン=フマル酸ジメチル, マレイン酸ジメチル)の場合には, カルボニル基とパラジウム(0)とは直接の相互作用はなく, カルボニル基の伸縮振動の低波数シフトは小さい( $30\sim 35\text{cm}^{-1}$ )と報告されている<sup>4)</sup>。本報の錯体〔1b〕および〔2b〕においては, カルボニル基の伸縮振動が小さく低波数シフトするので, カルボニル基とパラジウム(0)間の相互作用は, 全くないかあるいは弱いと考えられる。

これらの実験結果から, オレフィニックキノン配位子〔1a〕あるいは〔2a〕のパラジウム(0)への錯体形成において, キノンあるいはジヒドロキノンの炭素・炭素二重結合への配位が, ジヒドロあるいはテトラヒドロベンゼン部分のオレフィンの配位より重要なことを示唆していると言えよう。しかしながら, 〔2a〕では双環が互いにシス構造の関係(二つのH4はシス)にあり, また孤立したオレフィニックプロトンシグナルH(3)の高磁場シフトも観察されてい

るので、今のところ〔2a〕から得られた錯体〔2b〕において、孤立したオレフィン部位でのパラジウム(0)への配位を否定することはできない。しかし最終的には、これらの錯体のX線構造解析が必要である。

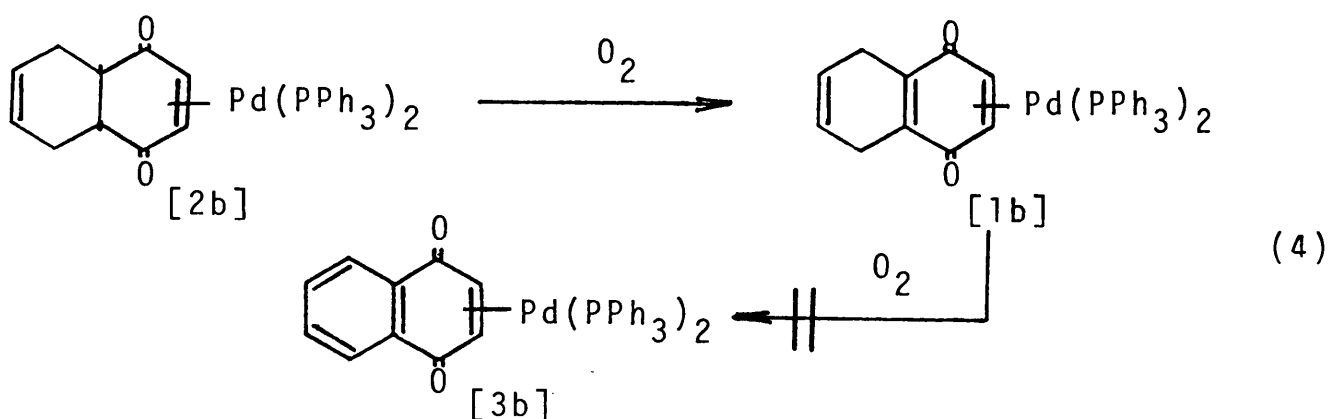
Table 2  $^1\text{H}$  NMR and IR data for free and complexed olefinic quinones

Olefinic quinone	Proton assign.	$\delta(\text{ppm})^{\text{b)}$		$\nu(\text{C}=\text{O})(\text{cm}^{-1})^{\text{c)}$	
		Free	Complexed	Free	Complexed
 [1a]	H <sup>1</sup>	6.71	4.60	1656	1619
	H <sup>2</sup>	3.06	2.65		
	H <sup>3</sup>	5.80	5.71		
	P-Ph	7.2br. a)	7.2br.		
 [2a]	H <sup>1</sup>	6.59	4.29	1692	1640
	H <sup>2</sup>	2.25	2.0br.		
	H <sup>3</sup>	5.65	5.47		
	H <sup>4</sup>	3.15	2.5br.		
	P-Ph	7.2br. a)	7.2br.		

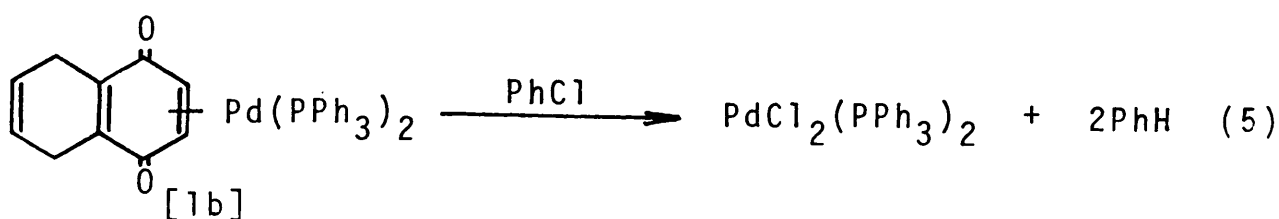
a) Datum for  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ . b) In  $\text{CDCl}_3$ . c) In  $\text{CHCl}_3$ .

3.1.3 (ホスフィン)パラジウム(0)錯体の酸素あるいはクロロベンゼンとの反応：5,8,9,10-テトラヒドロ-1,4-ナフトキノン〔2a〕は、ジクロロメタン中、酸素と室温2時間の条件下では反応しなかった。一方、〔2a〕の錯体、(5,8,9,10-テトラヒドロ-1,4-ナフトキノン) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ 〔2b〕は同様な条件下で酸素と反応し、錯体〔1b〕が生成した(式4)。すなわち、〔2a〕と酸素との反応性は、パラジウム(0)への配位により増加した。一方、ジヒドロベンゼン構造を有する配位子〔1a〕は、もちろんのこと、その錯体〔1b〕も同一条件下では酸化されず、ナフトキノン錯体〔3b〕は得られなかった。このことは、通常のアレフィンと異なり、ジヒドロベンゼン型アレフィンは、

酸化され水素を失えば，芳香族性を回復する駆動力があるため，テトラヒドロ体〔2a〕あるいは，その錯体〔2b〕より酸化されやすいであろうという予想とは逆の結果であり，興味深い。この結果は，キノン部位だけではなく孤立したオレフィン部位も関係し，ジヒドロベンゼン部分を安定化するためにパラジウム(0)との相互作用を無視できないことを示唆していると考えられよう。

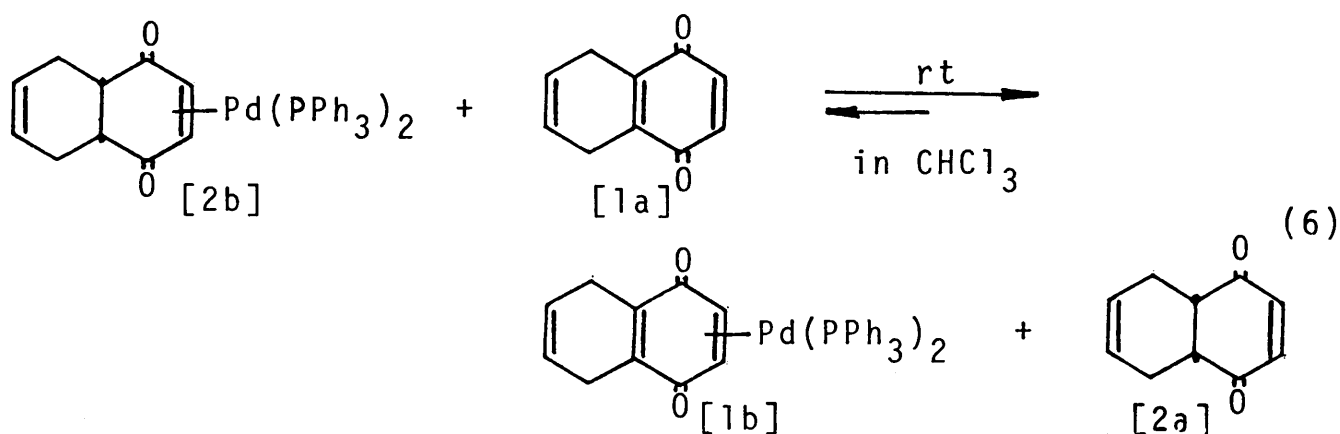


次に，錯体〔1b〕をジクロロメタン中，還流下，クロロベンゼンと反応させたところ，脱水素生成物として期待した1,4-ナフトキノン〔3a〕は得られず，ベンゼンとジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)を生成した(式5,アルキルハライドあるいはアリールハライドと低原子価パラジウムとの反応は以前の文献を参照)<sup>14)</sup>。なお，解離した不安定な5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノン〔1a〕から生じたと考えられる未同定の黒色固体が副生した。

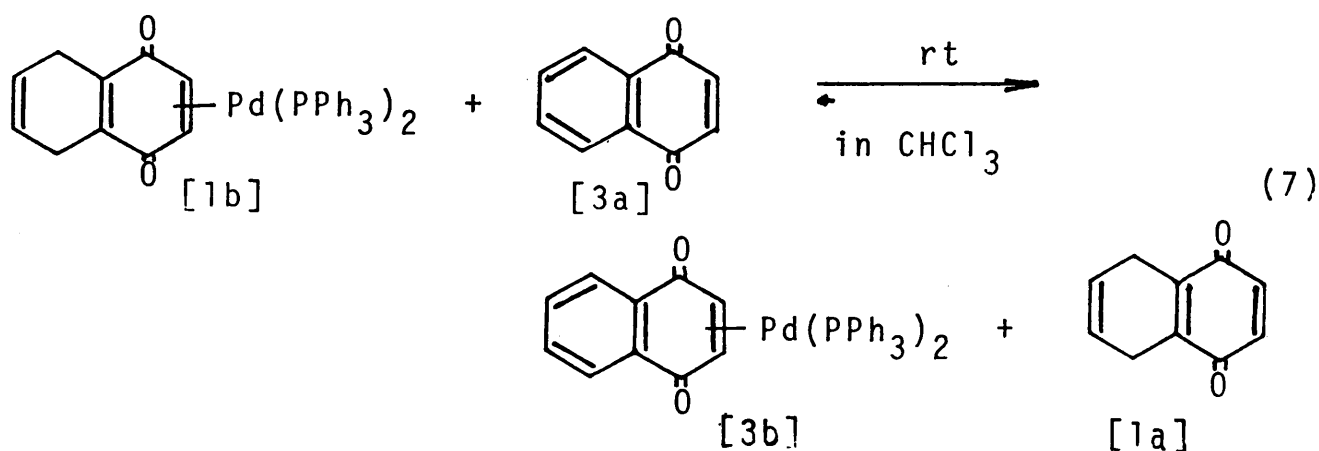


### 3.1.4 錯体〔1b〕あるいは〔2b〕とキノン類との配位子交換反応：

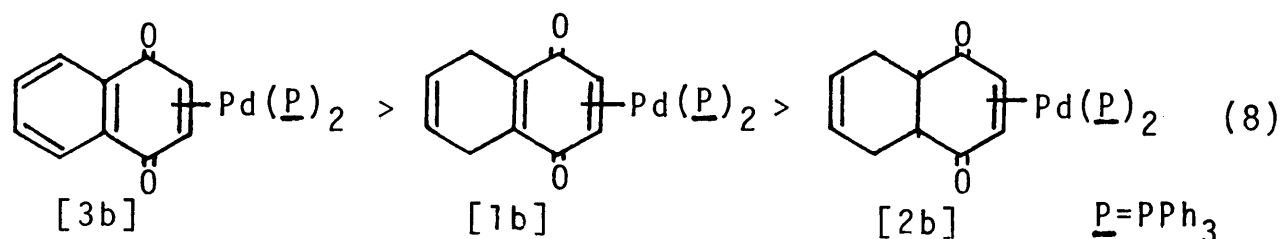
これらの新しいパラジウム(0)錯体の相対的安定性を決定するために、配位子交換反応を行なった。錯体〔2b〕を等モル量の5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノン〔1a〕とアルゴン下、クロロホルム中、室温で反応させ、未反応錯体〔2b〕と錯体〔1b〕を5対9の割合で生成した(式6)。



次に、錯体〔1b〕を同様の条件下、等モル量の1,4-ナフトキノン〔3a〕と反応させ、遊離した配位子〔1a〕の生成とともに錯体〔3b〕を生じた(4.7ppmのオレフィニックプロトンシグナルおよび $1636\text{cm}^{-1}$ のカルボニル基の伸縮振動によって確認)が、錯体〔1b〕に帰属できるNMRシグナルやIR吸収バンドは観察されなかった(式7)。

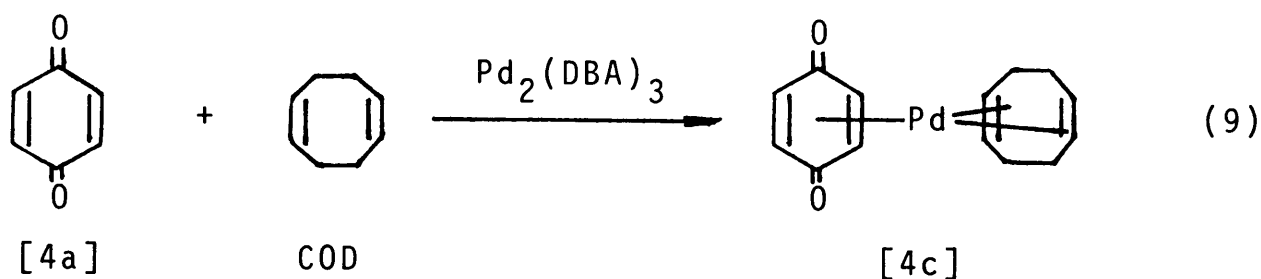


これらの事実から、オレフィニックキノン錯体の安定性の序列は、式(8)に示されたようになる。このような序列は、配位子の電子受容性のみでは説明できず配位子の立体障害の影響もあることを示している。しかしながら、第3章で述べるように、この序列は相当するオレフィニックキノンの還元電位の序列とは異なっている。



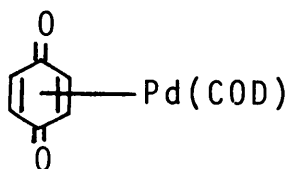
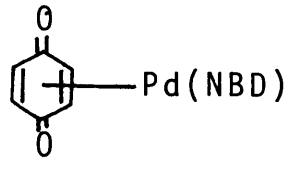
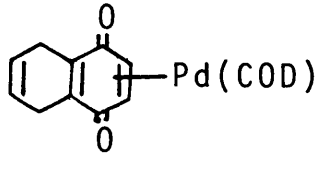
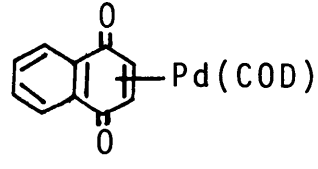
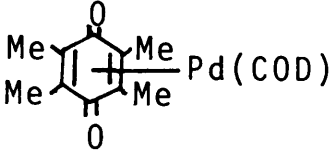
### 3.2 電子受容体が配位した(ジエン)パラジウム(0)錯体の合成と性質

**3.2.1 (ジエン)パラジウム(0)錯体の合成:** アルゴン下, アセトン中, モル比 1 : 6 : 14で, DBA錯体, p-ベンゾキノン [4a] およびCODを反応させ 80%の収率で (p-ベンゾキノン)(COD)パラジウム(0) [4c] を得た(式9)。最初, 反応系は, DBA錯体が不溶な不均一系であったが, 徐々に可溶化し, 約30分後には深赤色の均一系に変化した。反応終了後, ジエチルエーテルを加え, 黒かつ色結晶を得た。



同様にして, アルゴン下, トルエン中, モル比 1 : 9 : 33で, DBA錯体, p-

Table 3 Decomposition points and analytical data  
in Pd(quinones)(dienes)

No.	Complex	Yield (%)	Decomp. (°C)	Analyses found	
				(calcd.) C	(%) H
[4c]	 Pd(COD)	80	89-91	52.23 (52.10)	4.94 (5.01)
[4d] a)	 Pd(NBD)	68	96-98	47.01 (50.92)	3.56 (3.94)
[1c]	 Pd(COD)	49	61-63	57.84 (57.69)	5.51 (5.38)
[3c]	 Pd(COD)	55	72-74	58.22 (58.00)	5.15 (4.87)
[6c]	 Pd(COD)	48	111-113	57.03 (57.07)	6.52 (6.40)

a) Complex [4d] could not be obtained as an analytically pure form.

ベンゾキノンおよびNBDを反応させ、68%の収率で(p-ベンゾキノン)(NBD)パラジウム(0)〔4d〕を得た。反応系は、最初から濃赤紫色の均一溶液となり、反応終了後、濃縮し貧溶媒を加えることによって黄かつ色の沈殿を得た。

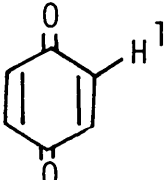
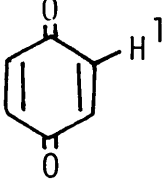
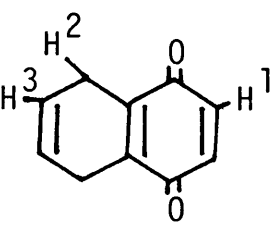
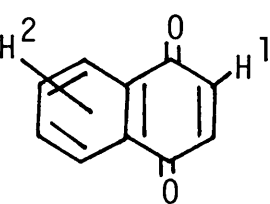
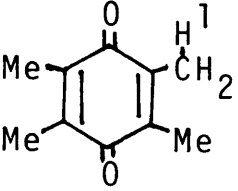
さらに、キノン類の種類を、5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノン〔1a〕、1,4-ナフトキノン〔3a〕あるいはジュロキノン〔6a〕に変え、錯体〔4c〕の合成と同様にして、それぞれ相当する錯体〔1c〕、〔3c〕あるいは〔6c〕を得た。なお、ジエンの代わりにモノエン(シクロヘキセン、1-ペンテンなど)を用いた場合には、相当する(モノエン)パラジウム(0)錯体は得られなかった。これらの結果は、ジエン配位子のキレート効果が重要であることを示唆している。

これらの(ジエン)パラジウム(0)錯体は、空气中、固体状態ではかなり安定であったが、通常の有機溶媒中では徐々に分解し、金属パラジウムが析出した。ノルボルナジエン(NBD)錯体〔4d〕は、これらの錯体中で最も難溶性であった。他の錯体は、アセトン、クロロホルムあるいはジクロロメタンに可溶であったが、ベンゼンやヘキサンなどには難溶であった。表3に、これらの新しい(ジエン)パラジウム(0)錯体の分解温度および元素分析結果を要約して示す。なお、5,8,9,10-テトラヒドロ-1,4-ナフトキノン〔2a〕の相当する(ジエン)パラジウム(0)錯体は、過剰量存在する遊離の〔2a〕との分離が非常に困難なために単離することはできなかった。

**3.2.2 (ジエン)パラジウム(0)錯体のNMRおよびIRスペクトル：**全体としては、(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)錯体と同様の結果が得られた。表4に(ジエン)パラジウム(0)錯体のNMRおよびIRデータを、(ホスフィン)パラジウム(0)錯体とともに比較して示した。これらのスペクトルデータは、カルボニル基と共役した炭素・炭素二重結合が、パラジウム(0)に配位していることを強く示唆している。すなわち、IRスペクトルにおいて、キノンのカルボニ



Table 4  $^1\text{H}$  NMR and IR data for free or complexed quinones and dienes with palladium(0)

Complex No.	Quinones	Proton assign.	$\delta$ (ppm) (in $\text{CDCl}_3$ )		$\nu(\text{C}=\text{O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>c)</sup>	
			Free	Complexed	Free	Complexed
[4c]		H <sup>1</sup> CH(COD) CH <sub>2</sub> (COD)	6.80 5.54 2.39	5.83(5.33) <sup>a)</sup> 5.44 2.42	1656 1613 (1620) <sup>a)</sup>	
[4d] <sup>b)</sup>		H <sup>1</sup> CH(NBD) CH=(NBD) CH <sub>2</sub> (NBD)	6.88 3.56 6.75 1.89	5.63 3.57 6.72 1.89	1656 1613	
[1c]		H <sup>1</sup> H <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CH(COD) CH <sub>2</sub> (COD)	6.71 3.06 5.80 5.54 2.39	5.38(4.60) <sup>a)</sup> 3.10(2.65) <sup>a)</sup> 5.85(5.71) <sup>a)</sup> 5.21 2.38	1653 1600 (1612) <sup>a)</sup>	
[3c]		H <sup>1</sup> H <sup>2</sup> CH(COD) CH <sub>2</sub> (COD)	6.97 7.7-8.2 5.54 2.39	5.03(4.67) <sup>a)</sup> 7.5-8.2(7.3-7.6) <sup>a)</sup> 5.37 2.22	1670 1623 (1629) <sup>a)</sup>	
[6c]		H <sup>1</sup> CH(COD) CH <sub>2</sub> (COD)	2.01 5.54 2.39	2.14 4.57 2.36	1643 1564	

a) Data for  $\text{Pd}(\text{quinones})(\text{PPh}_3)_2$ .

b) In  $\text{DMSO-d}_6$ . c) In  $\text{CHCl}_3$ .

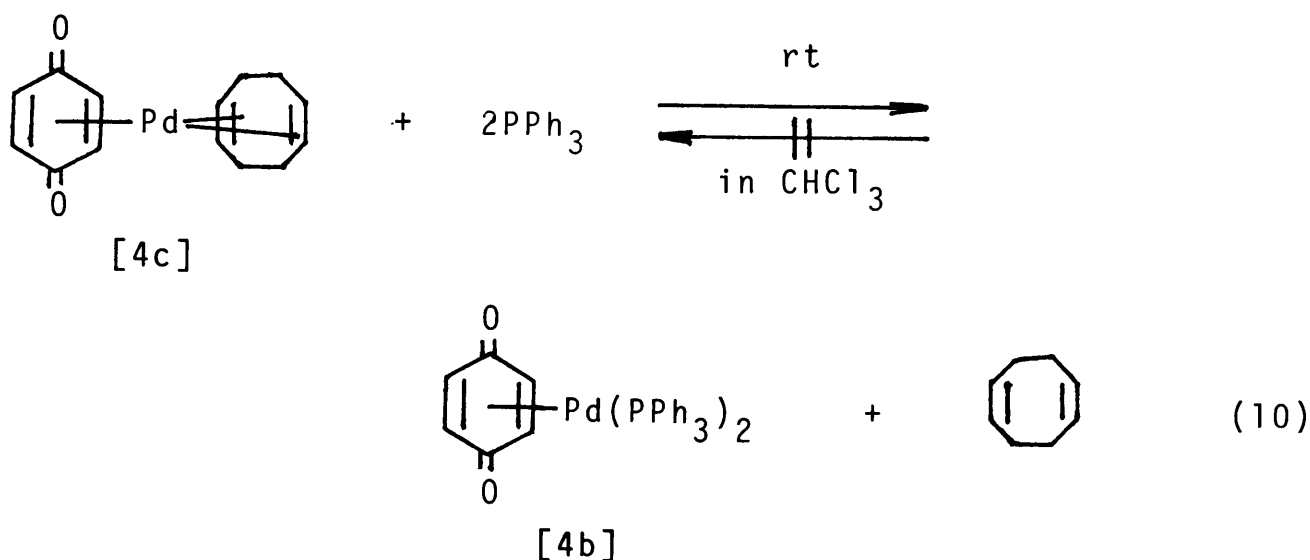
ル基の伸縮振動は、パラジウム(0)への配位によって、 $40\sim 80\text{cm}^{-1}$ 低波数シフトした。特に、ジュロキノン錯体〔6c〕の場合にのみ、約 $80\text{cm}^{-1}$ という大きな低波数シフトが観察された。一方、通常の共役カルボニルの炭素・酸素二重結合と炭素・炭素二重結合の両方を含む共役配位では、3・1・2で述べたように、約 $150\text{cm}^{-1}$ 程度低波数シフトすると報告されている<sup>15)</sup>。したがって、ジュロキノン錯体〔6c〕の場合には、カルボニル基の炭素・酸素二重結合が関与する可能性は、かなり低いであろうが全く否定することはできないと考えられる。

次に、NMRスペクトル中、最も大きな高磁場シフトしたキノンのオレフィニックプロトンに注目し、若干、構造について検討する。高磁場シフトの程度は、キノンの種類に大きく依存し、p-ベンゾキノン錯体〔4c〕 < 5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノン錯体〔1c〕 < 1,4-ナフトキノン錯体〔3c〕の順に大きかった。錯体〔4c〕は、オレフィニックプロトンが一種類しか観察されないのとおそらく、p-ベンゾキノン二座配位子としてパラジウムに配位しているのであろう。錯体〔1c〕と〔3c〕に関しては、それぞれのキノンが単座配位子として配位しているのか、あるいは錯体〔4c〕と同様に二座配位子として配位しているのかは、はっきりしない。ただ錯体〔3c〕については、錯体〔4c〕と比較して、さらに約1 ppmも高磁場シフトしているので、パラジウムまわりの構造は、二座配位子としてキノンを配位している錯体〔4c〕と同じであると考えより、むしろキノンが単座配位子としてパラジウムに配位している構造の方が可能性が高いと考えられる。

次に、CODのオレフィニックプロトンに注目すると、ジュロキノン錯体〔6c〕以外は、0.1~0.3 ppm程度高磁場シフトしているだけであまり大きく変化しなかった。これは、おそらくキノンの電子受容性が大きいために、いわゆるトランス影響(強い $\pi$ -逆供与性配位結合をもつ配位子が、そのトランス位置にある配位結合を弱める熱力学的効果)<sup>16)</sup>によって、反対側にあるパラジウムとCODと

の結合が弱められ、パラジウムからCODへの  $\pi$ -逆供与が減少したために大きなシフトが観察されなかったのであろう。また、ジュロキノン錯体〔6c〕の場合には、ジュロキノンの電子受容性があまり大きくないために、すなわちトランス影響が小さいために、強い  $\pi$ -逆供与によって、パラジウム(0)からCODへと電子が流れ、結果としてCODのオレフィニックプロトンが、約1 ppmも大きく高磁場シフトしたのであろう。もちろん、最終的には、これらの(ジエン)パラジウム(0)錯体のX線構造解析が必要である。

**3.2.3 (ジエン)パラジウム(0)錯体とトリフェニルホスフィンとの配位子交換反応：**(ジエン)パラジウム(0)錯体と(ホスフィン)パラジウム(0)錯体の相対的安定性を知るために配位子交換反応を行なった。(p-ベンゾキノン)(1,5-シクロオクタジエン)パラジウム(0)〔4c〕を2倍モル量のトリフェニルホスフィンと、アルゴン下、クロロホルム中、室温で反応させたところ、定量的にビス(トリフェニルホスフィン)(p-ベンゾキノン)パラジウム(0)〔4b〕が得られた(式10)。また、逆反応が起こらないことも確認された。したがって、これらの事実から、(ホスフィン)パラジウム(0)錯体の方が、(ジエン)パラジウム(0)錯体より安定であることがわかった。

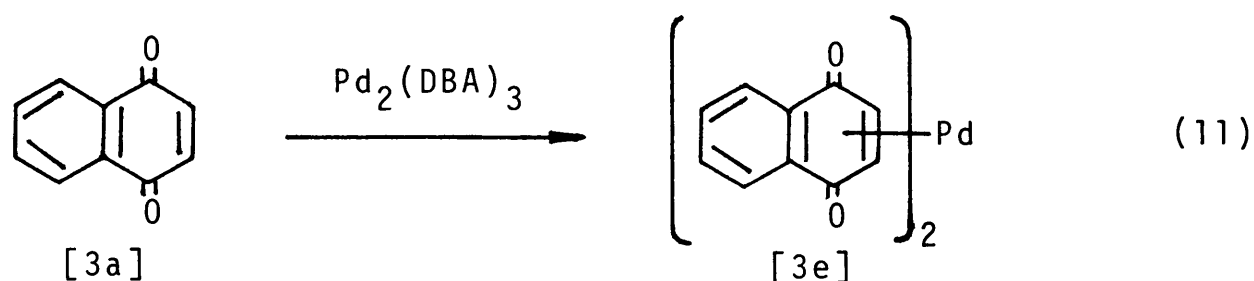


### 3.3 キノン類のみが配位したパラジウム(0)錯体の合成と性質

3.3.1 キノン類のみが配位したパラジウム(0)錯体の合成：アルゴン下アセトン中，モル比1：22でDBA錯体およびp-ベンゾキノン〔4a〕を反応させ，〔4a〕のみを配位子とするパラジウム(0)錯体〔4e〕を得た。DBA錯体は，時間とともに減少し，約30分でほぼ完全に消失し，それと同時に黄とう色の粒状結晶が析出した。

同様にして，アルゴン下，アセトン中，モル比1：20でDBA錯体および5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノン〔7a〕を反応させ，〔7a〕のみを配位子とするパラジウム(0)錯体〔7e〕を得た。DBA錯体は，時間とともに減少し，約40分でほぼ完全に消失し，それと同時に，暗緑色の粒状結晶が析出した。

また，アルゴン下，アセトン中，モル比1：22でDBA錯体および1,4-ナフトキノン〔3a〕を反応させ，95%の収率で，ビス(1,4-ナフトキノン)パラジウム(0)〔3e〕を得た(式11)。DBA錯体は，時間とともに減少し，約30分でほぼ完全に消失し，それと同時に黄かつ色の粒状結晶が析出した。



これらのキノンのみが配位したパラジウム(0)錯体は，空气中，固体状態ではかなり安定であった。また，どの錯体も通常の溶媒に対して非常に難溶性であった。表5に，これらの新しいキノンのみが配位したパラジウム(0)錯体の分解温度および元素分析結果を要約して示す。なお，ジュロキノンの相当するパラジウム(0)錯体は得られず，原料のDBA錯体が回収された。

Table 5 Decomposition points and analytical data in  
(quinone)palladium(0) complexes

No.	Complexes Quinone derivatives	Yield (%)	Decomp. (°C)	Analyses found (calcd.)(%)	
				C	H
[4e]	p-Benzoquinone	48 <sup>a)</sup>	166-170	37.37 (37.29)	2.04 (2.09)
[1e]	5,8-Dihydro- 1,4-naphthoquinone	49 <sup>b)</sup>	108-111	50.18 (56.29)	3.45 (3.78)
[3e]	1,4-Naphthoquinone	95	95-99	56.94 (56.83)	2.67 (2.86)

a) Based on (p-benzoquinone)<sub>5</sub>Pd<sub>4</sub>.

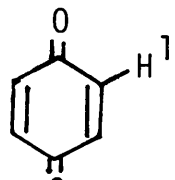
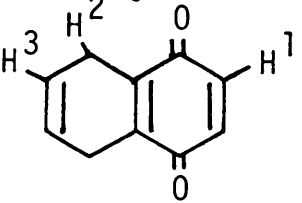
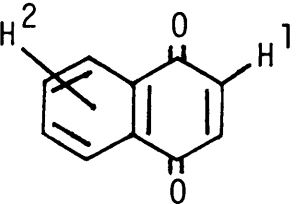
b) Based on (5,8-dihydro-1,4-naphthoquinone)<sub>2</sub>Pd, which could not be obtained as an analytically pure form.

3.3.2 キノン類のみが配位したパラジウム(0)錯体のNMRおよびIRスペクトル：p-ベンゾキノンのオレフィニックプロトンは，錯体化によって高磁場シフトし，6.24，4.95および4.30ppmの三つのシグナルが観察された。そのプロトンの面積比は，2：1：1であった。また，IRスペクトルにおいて，カルボニル基の伸縮振動は，20cm<sup>-1</sup>程度低波数シフトした。これらのスペクトルデータ，および元素分析結果から，一つの推測にすぎないが，会合性の強いp-ベンゾキノン配位子の間に，はさまれたパラジウム(0)錯体の構造を考えることができよう。

一方，5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノンあるいは1,4-ナフトキノンのカルボニル基と共役したオレフィニックプロトンは，錯体化によって高磁場シフトしそれぞれ一つのシグナルが観察された。高磁場シフトの程度は，ジヒドロナフトキノン錯体〔1e〕の方が，ナフトキノン錯体〔3e〕より大きかった。また，カルボニル基と共役したオレフィニックプロトン以外のメチレンおよび孤立したオレフィニックプロトンあるいはフェニルプロトンは，錯体化によって

あまり変化しなかった。IRスペクトルにおいては、カルボニル基の伸縮振動がそれぞれ  $30\text{cm}^{-1}$  あるいは  $60\text{cm}^{-1}$  低波数シフトした。これらのスペクトルデータおよび元素分析結果から、二分子のジヒドロナフトキノンあるいはナフトキノンは、パラジウムに単座あるいは二座配位子として配位している構造を一つの推定構造として考えることができよう。なお、ジュロキノンの相当するパラジウム(0)錯体を得られなかったのは、ジュロキノンが [4a], [1a] あるいは [3a] と比較して、電子受容性が低いためにパラジウム(0)からの逆供与を受け入れることができないためと考えられる。

Table 6  $^1\text{H}$  NMR and IR data for free and complexed quinones with palladium(0)

Complex No.	Quinones	Proton assign.	$\delta(\text{ppm})(\text{in DMSO-}d_6)$		$\nu(\text{C=O})(\text{cm}^{-1})$	
			Free	Complexed	Free (KBr)	Complexed
[4e]		H <sup>1</sup>	6.88	4.30 4.95 6.24	1631 1609	
[1e]		H <sup>1</sup> H <sup>2</sup> H <sup>3</sup>	6.78	5.33 2.94 5.80	1628 1599	
[3e]		H <sup>1</sup> H <sup>2</sup>	7.13	6.79 8.0	1645 1586	

文 献

- 1) D. M. Roundhill, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, 1968, 506.
- 2) R. van der Linde, R. O. de Jongh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1971, 563; A. Visser, R. van der Linde, R. O. de Jongh, *Inorg. Syn.*, 16, 127(1976).
- 3) F. Ozawa, T. Ito, Y. Nakamura, A. Yamamoto, *J. Organometal. Chem.*, 168, 375(1979).
- 4) S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Chem. Soc. Jpn. (Pure Chem. Sect.)*, 88, 1306(1967).
- 5) H. Minematsu, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Organometal. Chem.*, 91, 389(1975).
- 6) T. Ukai, H. Kawazura, Y. Ishii, J. J. Bonnet, J. A. Ibers, *J. Organometal. Chem.*, 65, 253(1974).
- 7) Y. Takahashi, Ts. Ito, S. Sakai, Y. Ishii, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1970, 1065.
- 8) Ts. Ito, Y. Takahashi, Y. Ishii, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1972, 629.
- 9) Ts. Ito, S. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Ishii, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1972, 629.
- 10) M. C. Mazza, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.*, 12, 2955(1973).
- 11) K. Itoh, F. Ueda, K. Hirai, Y. Ishii, *Chem. Lett.*, 1977, 877.
- 12) D. R. Coulson, *Inorg. Syn.*, 13, 121(1972).
- 13) O. Diels, K. Alder, *Chem. Ber.*, 62, 2337(1929).
- 14) J. K. Stille, K. S. Y. Lau, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 5841(1976).
- 15) D. P. Tate, A. A. Buss, J. M. Augl, B. L. Ross, J. G. Grasselli, W. M. Ritchey, F. J. Knoll, *Inorg. Chem.*, 4, 1323 (1965).
- 16) A. Pidcock, R. E. Richards, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A*, 1966, 1707.

### 第3章 電子受容体が配位したパラジウム(0)錯体の

#### 電気化学的性質

##### 1 緒言

キノン類の電気化学的挙動は、有機酸化還元対の中で最も広範囲に研究されている<sup>1)</sup>。しかしながら、キノン類の金属錯体に関する電気化学的研究は、ほとんど報告されていない。Nesmeyanovらは、ニッケルのキノン $\pi$ 錯体のポーラロ還元挙動を報告している<sup>2)</sup>。彼らは、興味深いことに半波電位および化学的挙動の比較に基づいて、酸化能力の序列をピス(ジュロキノン)ニッケル(0) > ジュロキノン > (1,5-シクロオクタジエン)(ジュロキノン)ニッケル(0)と報告した。しかしながら、中心金属であるニッケル(0)の酸化的挙動については全く報告していない。

そこで、本章では第2章で詳述した、電子吸引性および供与性部位の両方をもつキノン類が配位した(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)錯体、および他のキノン類をも含めた相当する(1,5-シクロオクタジエン)パラジウム(0)錯体の酸化還元挙動について検討する。すなわち、錯体形成に伴うキノン誘導体の還元挙動、および中心金属であるパラジウム(0)の酸化挙動の両方について、直流ポーラログラフ法およびサイクリックボルタンメトリーを用いて比較検討し、それらの挙動から錯体形成による電荷移動および電極反応機構について考察する。また、ホスフィン配位子あるいはジエン配位子が、キノン誘導体および中心金属パラジウムの酸化還元挙動に及ぼす影響についても配位子の効果を比較検討する。

##### 2 実験



## 一般的事項

ポーラログラムは、柳本ポーラログラフP8-D型を、サイクリックボルタムグラムは、北斗電工IHB-107A、同社ポテンショスタット/ガルバノスタットHA-101、渡辺X-Y記録計WX441および柳本ボルタンメトリックアナライザP-1000型同社X-Y記録計、NF回路設計ブロック社ファンクションジェネレータを使用した。

ジメチルスルホキシドは、水酸化ナトリウムを用いて乾燥後、減圧蒸留した。また、アセトニトリルは、水素化カルシウムと五酸化二リンで処理した後、精留後使用した<sup>3)</sup>。ジクロロメタンおよびアセトンは、それぞれMaryottらの方法<sup>4)</sup>およびTimmermansらの方法<sup>5)</sup>にしたがって精製後、使用した。参照電極に使用した塩化リチウムは、市販品をそのまま用いた。その他の試薬は、第2章の合成法および精製法に準じた。

### 2.1 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2] (\text{BF}_4)_2$ 〔8〕の合成

文献<sup>6)</sup>の方法に準じて合成した。すなわち、塩化パラジウム(177mg, 1.00mmol)とトリフェニルホスフィン(525mg, 2.00mmol)をアルゴン下、アセトニトリル(10ml)に室温で溶解し、さらに4時間かくはんすると、黄色の懸濁液が得られた。これに、四フッ化ホウ酸銀(389mg, 2.00mmol)を加え、混合物を室温で18時間かくはんすると黄色溶液になった。溶媒留去後、真空乾燥し黄色生成物が得られた(643mg, 73%)。アセトニトリルから再結晶し、〔8〕の黄色結晶を得た；mp102~106°C(分解)。

分析値 C 54.66%, H 4.44%

$\text{B}_2\text{C}_{40}\text{F}_8\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2$  Pdとしての計算値 C 54.18%, H 4.09%

### 2.2 電気化学的測定

特に断わらない限り、すべての化合物は、 $1.0 \times 10^{-3}$  Mの濃度で、アセトニト

リルあるいはアセトン中， $25 \pm 1$  °C，白金ワイヤー作用電極，白金線対極を用いて測定した。支持電解質は，文献<sup>7)</sup>の方法にしたがって合成したテトラエチルアンモニウムヘキサフルオロリン酸塩 ( $1.0 \times 10^{-1}$  M) を用いた。また，参照電極は，銀-塩化銀 (塩化リチウムのアセトニトリルあるいはアセトン飽和溶液) を用いた。以上の三電極式によって，一般的事項に記載した測定器を用いて，ポーラログラムおよびサイクリックボルタムグラムを得た。

### 3 結果と検討

#### 3.1 遊離キノン誘導体の電気化学的性質

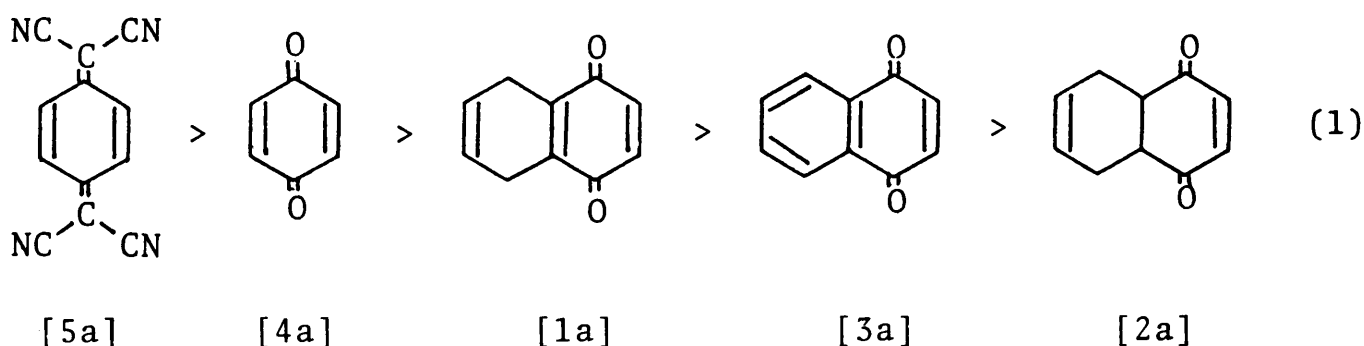
1,4-ナフトキノン〔3a〕，p-ベンゾキノン〔4a〕および7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタン〔5a〕の半波電位は，すでに報告されており<sup>1)8)</sup>，本研究の測定結果もほぼ同じ値となった。さらに，5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノン〔1a〕および5,8,9,10-テトラヒドロ-1,4-ナフトキノン〔2a〕について検討した。表1に直流ポーラログラフィーによる遊離キノン誘導体の還元半波電位を示した。〔1a〕の還元電位は，その構造から〔3a〕と〔2a〕の還元電位の間にあるだろうという予想に反し，〔3a〕の還元電位より易還元性を示した。すなわち，共役環であるベンゾ基を有する〔3a〕がベンゾ基のない〔4a〕より難還元性を示した (見かけ上，ベンゾ基は電子供与基として作用) のに対し，非共役環であるジヒドロベンゾ基を有する〔1a〕は，ベンゾ基を有する〔3a〕より易還元性を示した (見かけ上，ジヒドロベンゾ基はベンゾ基より弱い電子供与基として作用)。なお，〔2a〕は予想通りキノン構造でないために，より大きな負の還元電位と非可逆性を示した。以上より還元性の序列は，式(1)のようになる。

Table 1

The reduction half-wave potentials for the free quinone derivatives by the direct current polarography

Quinone derivatives	[5a]	[4a]	[1a]	[3a]	[2a]
$E^1(1/2)$ (V)	+0.37	-0.32	-0.43	-0.50	-1.02
$E^2(1/2)$ (V)	-0.16	-0.96	-1.03	-1.05	<-2.40
Reversibility	rev.	rev.	rev.	rev.	irrev.

この還元電位の序列は、第2章で詳述した相当するキノン誘導体が配位したパラジウム(0)錯体の配位子交換反応の序列と異なっている。これは、おそらく配位子交換反応が電極反応より立体的影響を受けやすいためであろう。



### 3.2 キノン誘導体が配位した(ホスフィン)パラジウム(0)錯体の電気化学的性質

パラジウム(0)錯体の電気化学的挙動は、その希薄溶液における解離現象のために複雑となった。測定中、錯体が解離することは、ポーラログラム、サイクリックボルタムグラムおよびIRスペクトルによって確認された。したがって、錯体の電気化学的挙動は、この解離が最小化されるような条件下で測定した。

3.2.1 溶媒，温度および電極の解離に及ぼす影響：錯体の解離が観察されたポーラログラムを図1に示す。アセトニトリル中での錯体の解離は，ジメチルスルホキシド中より抑制された。これは，ドナー・ナンバー（アセトニトリル14.1，ジメチルスルホキシド29.8）<sup>9)</sup>の大きい溶媒ほど解離を促進すると説明されるのであろう。また，温度の解離に及ぼす影響も見いだされた。0℃での錯体の解離は，25℃のときより抑制された。さらに，錯体の解離は，電極に極端に依存した<sup>10)</sup>。水銀電極を用いた測定では，アセトニトリル中，0℃でさえも解離現象が観察されたが，これに対し，白金電極を用いた場合には，25℃でさえも錯体の解離は観察されなかった。したがって，以後の電気化学的挙動は，アセトニトリル中，25℃で白金電極を用いて測定した。

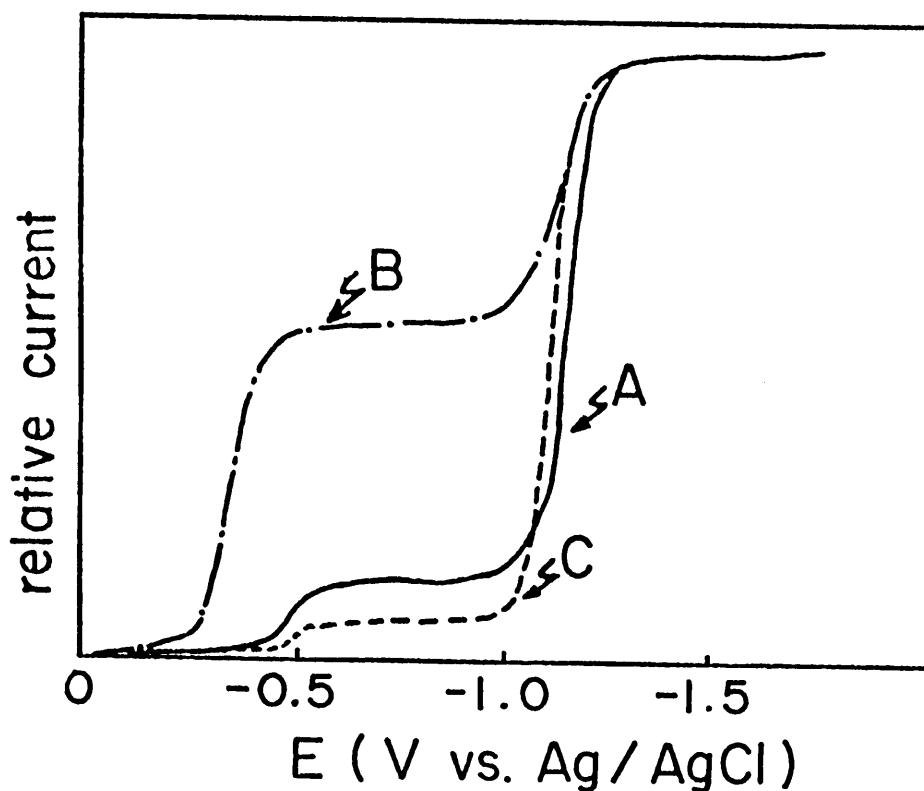


Fig.1

Polarograms for (1,4-naphthoquinone) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$

A: in acetonitrile at 25°C

B: in dimethyl sulfoxide at 25°C

C: in acetonitrile at 0°C

3.2.2 (ホスフィン)パラジウム(0)錯体の電気化学的性質：表2に，サイクリックボルタムグラムから得られた，錯体化したキノン誘導体の還元ピーク電位，キノン誘導体が配位したパラジウム(0)錯体の酸化電位，および参考のために，遊離したキノン誘導体の還元半波電位を示した。また，図2に一例として，(5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノン)Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>〔/b〕のサイクリックボルタムグラムを示す。同時に，遊離配位子〔/a〕およびPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>〔7〕のサイクリックボルタムグラムを比較のために示した<sup>11)</sup>。

Table 2

The redox potentials for (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(L) by the cyclic voltammetry

Ligand(L)		[5a] <sup>a)</sup>	[4a]	[1a]	[3a]	[2a]
Free <sup>c)</sup>	E <sup>1</sup> (1/2) (V) <sup>b)</sup>	+0.35	-0.34	-0.47	-0.51	(-1.05) <sup>e)</sup>
Complex <sup>c)</sup>	E <sub>p</sub> (red) (V)	-0.42	-1.01	-1.05	-1.10	-1.44
	E <sub>p</sub> (ox) (V) <sup>d)</sup>	+0.90	+0.92	+0.90	+0.89	+0.89
	ΔE  (V) <sup>f)</sup>	0.77	0.67	0.58	0.59	(0.39)

a) (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(L)<sub>2</sub>.

b) Half-wave potentials for ligand(L).

c) Scan rate = 100 mV/sec.

d) E<sub>p</sub>(ox) for Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> = +0.09 (V).

e) The first peak potential for irreversible system.

f) |ΔE| = |E<sub>p</sub>(red) for complex - E<sup>1</sup>(1/2) for free ligand|.

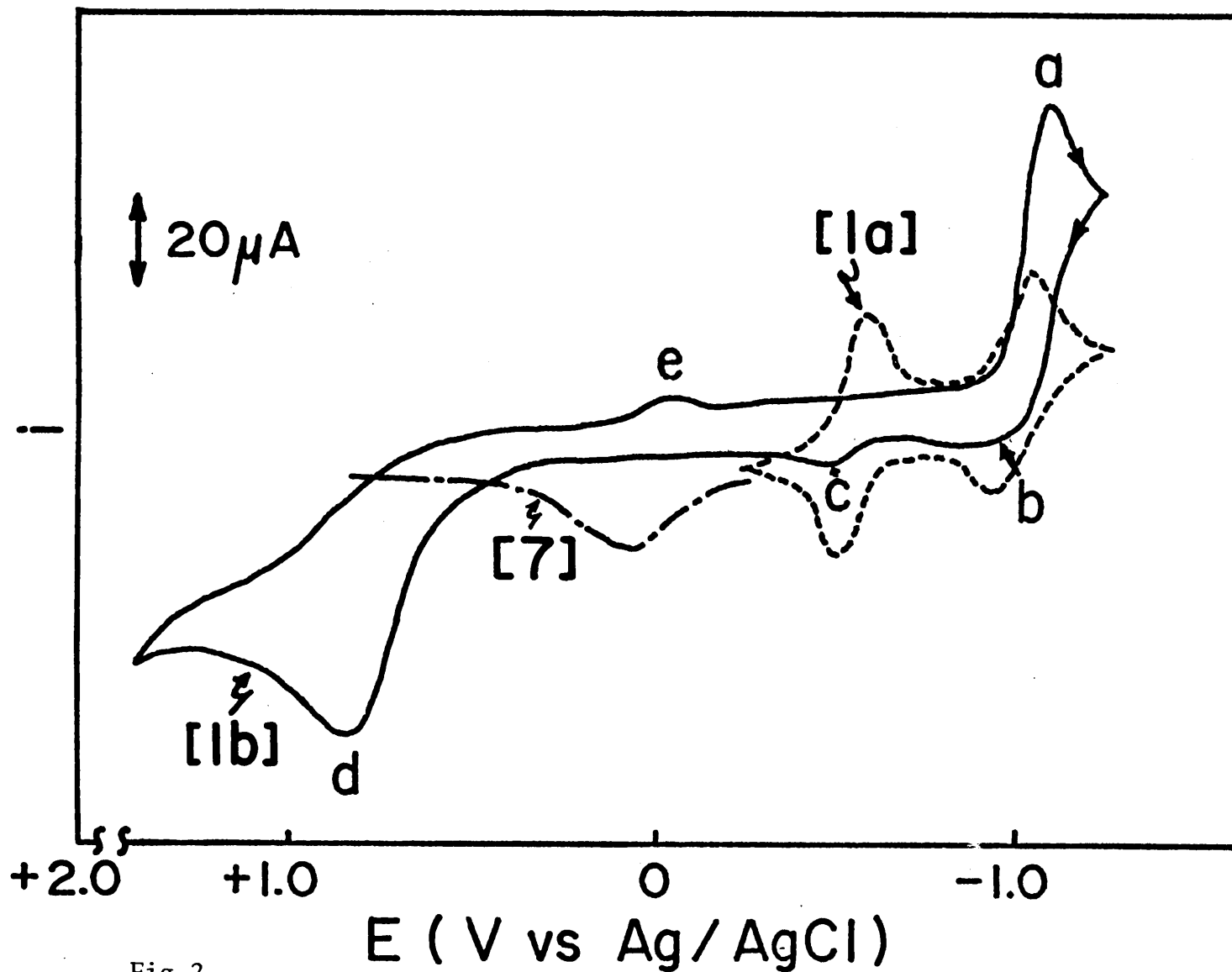
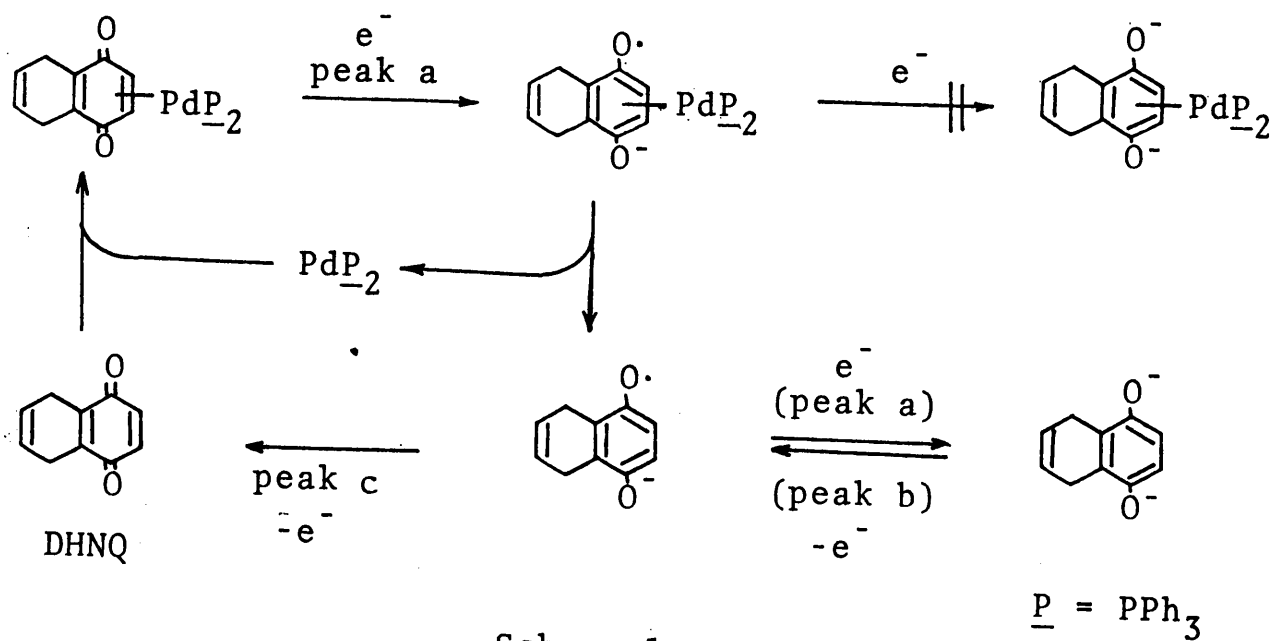


Fig.2  
 Cyclic voltammograms for (5,8-dihydro-1,4-naphthoquinone) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$  [1b],  
 5,8-dihydro-1,4-naphthoquinone [1a] and  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  [7]  
 Conc.:  $10^{-3}$  M for [1b] and [1a],  $10^{-4}$  M for [7] ; Scan rate: 100 mV/sec  
 With platinum electrode in 0.1 M  $\text{NEt}_4\text{PF}_6\text{-CH}_3\text{CN}$  at 25°C

図 2 において、パラジウム(0)に配位した5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノンの第一還元ピーク a は、 $-1.05\text{V}$ に現われたが、相当する再酸化ピークは、はっきり観察されなかった。すなわち、この電極反応が非可逆であることを示している。したがって、この錯体〔/b〕の第二還元ピークは存在しなかった。錯体中への電子の取り込みが、結果として錯体の解離をもたらし、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)とジヒドロナフトキノンのラジカルアニオンを生じるのであろう。ピーク a の電位は、ジヒドロナフトキノンのラジカルアニオンに対する還元電位と比較して、より負の方向にあるので、ジヒドロナフトキノンのラジカルアニオンは、すぐにジアニオンに還元されるであろう。したがって、ピーク a は、おそらくラジカルアニオンの還元ピークを含んでいると考えられる。事実、錯体が $-1.05\text{V}$ より負の電位で還元された場合に限って、遊離したジヒドロナフトキノンのラジカルアニオンおよびジアニオンの酸化に相当する二つの酸化ピーク b および c が現われた。ピーク b は、ピーク a の非可逆波の影響によって、はっきりとは観察されなかった。ラジカルアニオンの酸化によって生じた遊離のジヒドロナフトキノンは、再びビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)に配位し、出発錯体〔/b〕を再生するのであろう。以下に述べるように、さらに正の電位方向に掃引を続けると、 $+0.90\text{V}$ にピーク d が現われたので、この再生メカニズムは支持される。これらの実験結果から、パラジウム(0)に配位したジヒドロナフトキノンの電極反応に関する一つの仮想的なスキームを次に示す(スキーム 1)。

一方、中心のパラジウム(0)の酸化ピーク d は、 $+0.90\text{V}$ に現われたが、相当する再還元ピークは、はっきり観察されなかった。この現象も、この電極反応が非可逆であることを示している。また、還元ピーク e が、測定したすべての錯体〔/b〕～〔5・b〕に対して、常に $-0.02\text{V}$ に現われた。このピーク e も、錯体が約 $+0.90\text{V}$ より正の電位で酸化されたときのみ観察された。このピーク e は、錯体中のキノン誘導体が二電子酸化され解離した後、溶媒の配位によって



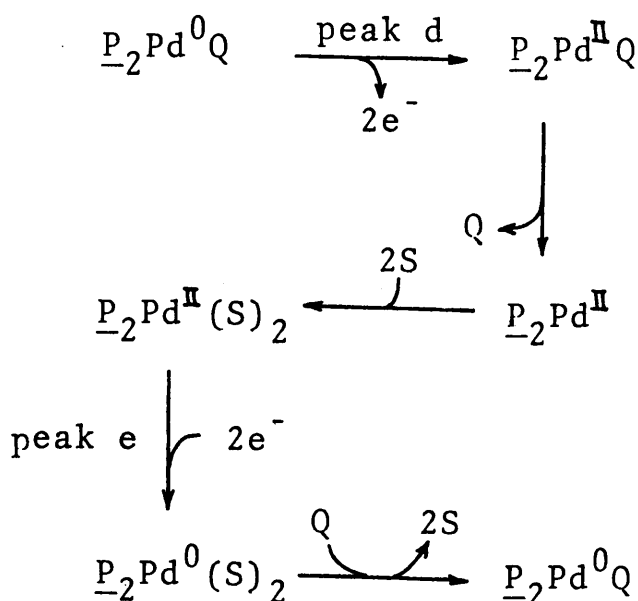
Scheme 1

生成される  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  の還元に対応するのであろう。そして、その結果生じる  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  は、遊離のジヒドロナフトキノンと反応し出発錯体 [ / b ] を再生すると考えられる。また、別途合成した  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  を還元すると、同じ電位にピーク e が現われたので、この帰属は支持される。したがって、キノン誘導体が配位したパラジウム(0)の電極反応は、パラジウムの二電子的酸化還元を仮定<sup>11)</sup>すればスキーム2で説明できる。なお、錯体 [ / b ] 中のジヒドロベンゼン部分の酸化に相当する酸化ピークは、測定した電位 (+1.8 ~ -1.8V) の範囲内では観察されなかった。

これらの実験結果から、錯体形成により、キノン誘導体の還元電位は負側にシフトし、中心のパラジウム(0)の酸化電位は正側にシフトすることがわかった。このシフトは、中心パラジウム金属からキノン誘導体配位子への電荷移動を確かに示している。また、表2に見られるように、パラジウム(0)への配位に伴うキノン誘導体の還元電位のシフト  $|\Delta E|$  は、遊離キノン誘導体の電子受容性の程度とほぼ同じ傾向を示した。つまり、配位子(L)が、より強い電子



受容体ほどパラジウム(0)との錯体形成によって、より還元されにくくなった。しかしながら、中心金属のパラジウム(0)の酸化電位は、ほとんど変化しなかった。この現象は、電子受容体であるキノン誘導体によってパラジウム原子から流出した電子を、トリフェニルホスフィン配位子が補うと考えれば説明できる。すなわち、これらの(ホスフィン)パラジウム(0)錯体においては、金属原子を経由して、配位子間の電子移動がおり、中心金属のパラジウム原子は、キノン誘導体の電子受容能とは無関係に、ほぼ同じ電子状態が保持されているということがわかった。



$\underline{P}$  =  $PPh_3$

$S$  =  $CH_3CN$

$Q$  = Quinone derivatives

Scheme 2

### 3.3 キノン誘導体が配位した(ジエン)パラジウム(0)錯体の電気化学的性質

(ジエン)パラジウム(0)錯体は、(ホスフィン)パラジウム(0)錯体と比較して、かなり加溶媒分解を起こしやすいために、サイクリックボルタンメトリーによる測定は、困難を伴った。3.2で詳述した(ホスフィン)パラジウム(0)と同じアセトニトリル中では、ジエン錯体は、すぐにアセトニトリル錯体に変化してしまい測定できなかった。そこで、重アセトン中において、確かに配位子であるジエンおよびキノンの類が、パラジウム(0)に配位していることを、NMR測定によって確認したうえで、すべての(ジエン)パラジウム(0)錯体および比較のために、相当する(ホスフィン)パラジウム(0)錯体をアセトン中で測定し、サイクリックボルタムグラム(以下CVと略記する)を得た。なお、ジクロロメタン中での測定も試みたが、生成する化学種の溶媒による安定化が小さいために、後続反応が起こってしまうためか、解析可能なCVを得ることはできなかった。表3に、CVから得られた(ジエン)パラジウム(0)錯体中のキノンの還元ピーク電位、キノンの還元電位、キノンの誘導体とジエンが配位したパラジウム(0)の酸化ピーク電位、および参考のために相当する(ホスフィン)パラジウム(0)錯体および遊離したキノンの還元半波電位を示す。また、図3に、一例として、(5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノンの誘導体)(1,5-シクロオクタジエン)パラジウム(0)〔/c〕のCVを示す。同時に、遊離のジヒドロナフトキノンの誘導体〔/a〕、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)〔7〕、および相当する(ホスフィン)パラジウム(0)〔/b〕を比較のために示した。

図3にも見られるように、全般的にアセトン中でのCVは、アセトニトリル中でのCVより解析が困難であった。特に還元ピークが、あまりはっきり観察できなかった。おそらく、還元によって生成するアニオンラジカル化学種を安定化する能力が、アセトニトリルより、アセトンの方が小さいためであろう。すなわち、CV測定を行なうためには、もちろん加溶媒分解してはならないが、溶媒

Table 3 The redox potentials for (COD)Pd(L)  
by the cyclic voltammetry<sup>c) e)</sup>

Ligand(L)		[4a]	[1a]	[3a]	[5a]
Free <sup>a)</sup>	$E^1(1/2)(V)^{b)}$	-0.46	-0.63	-0.69	-0.80
Complex <sup>a)</sup>	$E_p(\text{red})(V)$	-1.19	-1.29	-1.33	<-1.70
		(-1.27)	(-1.27)	(-1.35)	-
	$E_p(\text{ox})(V)$	+0.94	+0.85	+0.83	+0.71
		(+0.88)	(+0.86)	(+0.88)	-
	$ \Delta E ^d)$	0.73	0.66	0.64	>0.90
		(0.81)	(0.64)	(0.66)	-

a) Scan rate = 100mV/sec.

b) Half-wave potentials for ligand(L).

c) Reference electrode: saturated calomel electrode(SCE).

d)  $|\Delta E| = |E_p(\text{red}) \text{ for complexes} - E^1(1/2) \text{ for free ligands}|$ .

e) Data for  $(PPh_3)_2Pd(L)$  were shown in parentheses.

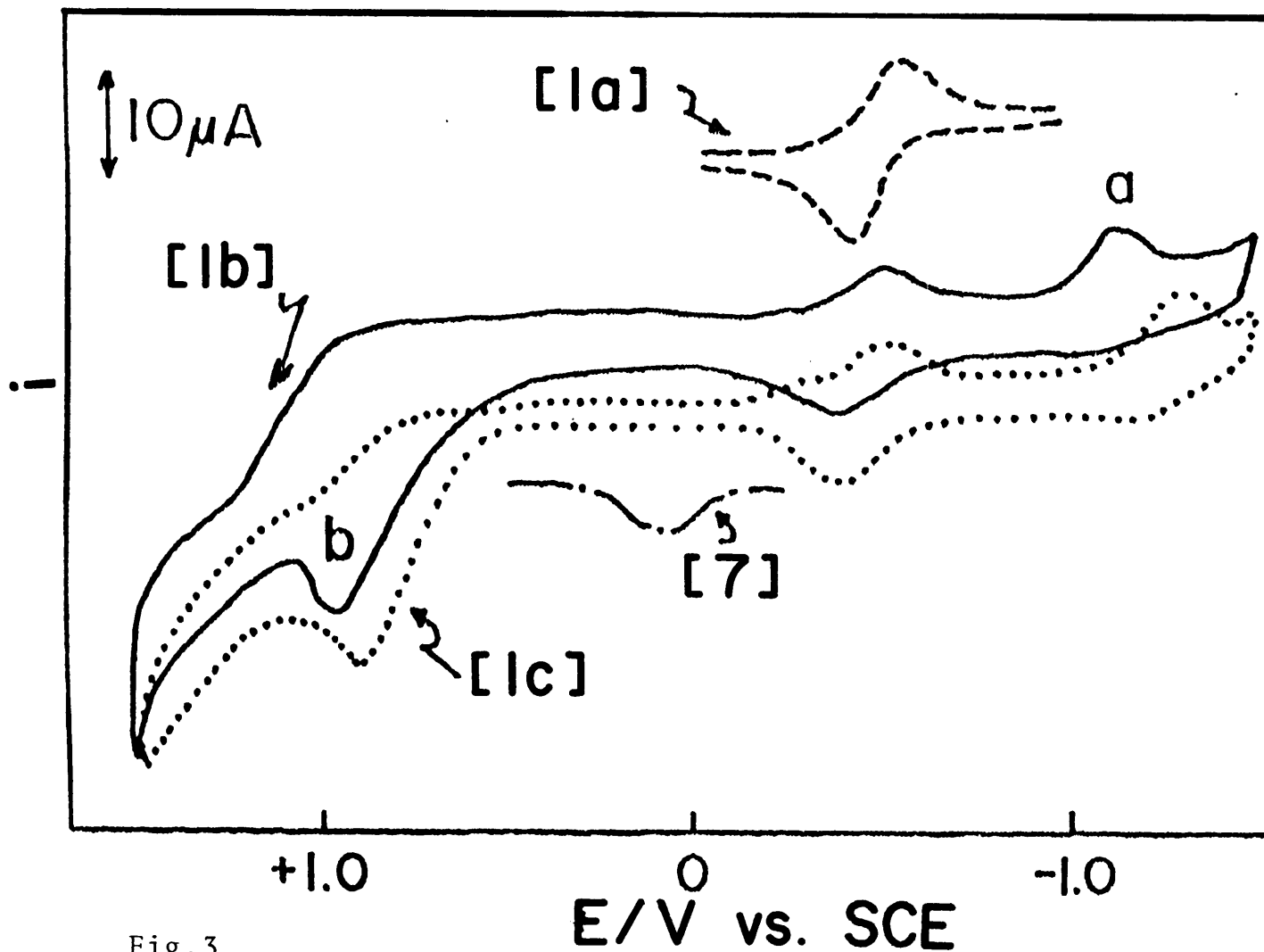


Fig. 3

Cyclic voltammograms for (5,8-dihydro-1,4-naphthoquinone)Pd(COD) [1c], 5,8-dihydro-1,4-naphthoquinone [1a], Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [7] and ([1a])Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [1b] Conc.: 10<sup>-3</sup> M for [1a], [1b] and [1c], 10<sup>-4</sup> M for [7] ; Scan rate: 100 mV/sec With platinum electrode in 0.1 M NEt<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO at 25°C

によって、生成する化学種を安定化することが必要なのであろう。一方、酸化ピークは、はっきり観察された。また、酸化波、還元波とも相当する再還元および再酸化ピークは、はっきり観察されなかった。つまり、二つの電極反応がともに非可逆であることを示している。

次に、(ジエン)パラジウム(0)錯体の解離のしやすさを、相当する(ホスフィン)パラジウム(0)錯体と比較すると、錯体中へ還元によって電子が取り込まれた際、より容易に錯体の解離が起こると考えられる。遊離した5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノンのアニオンラジカルの酸化波に相当するピークが、(ホスフィン)パラジウム(0)錯体の場合と比較して、非常に大きく現われた事実はこの容易な解離を支持している。なお、生成した遊離のジヒドロナフトキノンは、(ホスフィン)パラジウム(0)錯体の場合と同様に、再び(シクロオクタジエン)パラジウム(0)に配位し、出発錯体(ジヒドロナフトキノン)(COD)パラジウム(0)〔/b〕を再生すると考えられる。錯体〔/b〕の酸化ピークbが現われるのは、この再生反応を支持している。また、電極反応メカニズムは、スキーム1および2におけるトリフェニルホスフィン配位子の代わりに、1,5-シクロオクタジエンを置き換えることによって、同様に説明できるであろう。

次に、酸化還元ピーク電位に注目すると、表3から明らかなように、還元ピーク電位に関しては、(ジエン)パラジウム(0)錯体は、(ホスフィン)パラジウム(0)錯体とほぼ同じ傾向を示した。すなわち、錯体化に伴う還元電位のシフト(| $\Delta E$ |)は、キノン類の電子受容性に依存し、p-ベンゾキノン錯体〔4c〕>5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノンの錯体〔/c〕>1,4-ナフトキノンの錯体〔3c〕の順に大きかった(但し、ジュロキノンの錯体は例外)。また、酸化ピーク電位に関しては、(ジエン)パラジウム(0)錯体は、(ホスフィン)パラジウム(0)錯体とは、顕著な相違を示した。すなわち、(ホスフィン)パラジウム(0)錯体は測定したすべての錯体について、ほとんど同じ酸化ピーク電位を示したが、一方、(ジエン)パラジウム(0)錯体では、キノン類の電子受容性の程度に依存し

た。つまり、キノン類の電子受容性が大きいほど、中心金属であるパラジウム(0)は、より難酸化性となった。1,5-シクロオクタジエン配位子は、配位結合に関与する原子の主量子数が、トリフェニルホスフィン配位子より小さいために、あまりソフトではなく、電子の自由度が小さいために、電子の授受が容易には行なわれず、その結果として、キノン類の電子受容性に依存したパラジウム(0)の酸化電位が観察されたと考えられる。

文 献

- 1) S. Patai, "The chemistry of the quinonoid compounds", Part 2, John Wiley and Sons, London(1974)p.737.
- 2) A. N. Nesmeyanov, T. A. Peganova, L. I. Denisovich, L. S. Isaeva, A. G. Makarovskaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 230, 1114(1976).
- 3) J. F. O'Donnell, J. T. Ayres, C. K. Mann, *Anal. Chem.*, 37, 1161(1965).
- 4) J. A. Riddick, W. B. Bunger, "Organic Solvents", Vol. II, p.770(1970).
- 5) J. A. Riddick, W. B. Bunger, "Organic Solvents", Vol. II, p.723, 726(1970).
- 6) B. B. Wayland, R. F. Schramm, *Inorg. Chem.*, 8, 971(1969).
- 7) R. J. Staniewicz, D. G. Hendricker, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 6581(1977).
- 8) D. S. Acker, W. R. Hertler, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3370 (1962).
- 9) V. Gutmann, E. Wychera, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 2, 257 (1966).
- 10) S. W. Blanch, A. M. Bond, R. Colton, *Inorg. Chem.*, 20, 755(1981).
- 11) P. Rechberger, G. Gritzner, V. Gutmann, *Mh. Chem.*, 108, 57(1977).

## 第4章 パラジウム(0)錯体あるいはプチルリチウム

### によって促進された水素移動反応

#### 1 緒言

キノン類とジヒドロベンゼンあるいはシクロヘキセンとの水素移動に関しては、無触媒あるいはパラジウム(黒, 炭素, クラスタ)を触媒とした反応が報告されている<sup>1)~4)</sup>。しかしながら, その反応の詳細は明らかではない。一方水素受容能のあるキノン構造と供与能のあるジヒドロベンゼン構造の両方が分子内に存在する5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノンは, 容易に水素移動するためか, それ自身は不安定であるが, パラジウム(0)との錯体化によって安定化することを第2章および第3章で詳述した。本章では, まずテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)あるいはビス(トリフェニルホスフィン)(p-ベンゾキノン)パラジウム(0)を触媒とするp-ベンゾキノンと1,4-シクロヘキサジエン-1,2-ジカルボン酸ジメチル(以下1,4-ジヒドロフタル酸ジメチルと略記する)との分子間水素移動反応について検討した。また, p-ベンゾキノンおよびそのパラジウム(0)錯体の酸化還元挙動を, サイクリックボルタンメトリーによって調べ, 反応機構についても若干の検討を加えた。すなわち, p-ベンゾキノンは, パラジウム(0)との錯体化によって, 第3章で詳述されたように不活性化し, その水素受容能力は低下したが, この(キノン)パラジウム(0)錯体は, 1,4-ジヒドロフタル酸ジメチルに対して, 金属塩基として作用し, その水素供与能力を増加させ, 触媒的に水素移動を促進した。

そこで, 次により強い塩基としてプチルリチウムを用い, 1,4-ジヒドロベンゼン誘導体の活性化を検討した。従来, 生化学分野における補酵素であるニコチンアデニンジヌクレオチドのモデルとして, 1,4-ジヒドロピリジン誘導体を用いた水素移動は, 幅広く研究されている<sup>5)</sup>。また, 1,4-ジヒドロベンゼン誘導体を用いた水素移動反応も報告がある<sup>1)</sup>。しかし, どちらの場合にも, 特に



ジヒドロベンゼン誘導体の場合には、水素受容体は非常に活性化されていることを必要とした。一方、1,4-ジヒドロベンゼンは、ブチルリチウム<sup>6)</sup>あるいはアミルナトリウム<sup>7)</sup>によってベンゼンに変換されることは報告されているが、カルボニル化合物のような水素受容体へのメタル化された1,4-ジヒドロベンゼン誘導体の水素移動は、いまだ確立されていない<sup>8)</sup>。ここでは、ブチルリチウムを用いることによって、2,5-ジヒドロアニソールの水素供与能力を著しく増加させ、通常の1,4-ジヒドロピリジン誘導体のみでは還元できないベンゾフェノンをも還元することに成功した。本反応の中間体と考えられるシクロヘキサジエニルリチウムは、1,4-ジヒドロピリジン誘導体と等電子的構造をもっており、生化学物質をモデルとした有機合成への応用の面から興味深い。また、本反応は、ブチルリチウムで促進された芳香族性の回復を駆動力とした新しい反応であり、さまざまな水素受容体との反応、不整水素化の可能性等、有機合成への応用が広く期待されよう。

## 2 実験

### 一般的事項

IR, NMR は第 2 章に、サイクリックボルタンメトリーは、第 3 章に準じた。トルエン、ヘキサン、テトラヒドロフラン(以下 THF と略記する)、四塩化炭素は常法により乾燥蒸留した。クロルアニルは、市販品を昇華精製して用いた。1,4-ジヒドロフタル酸ジメチルは、沼田らの方法<sup>9)</sup>に、ブチルリチウムは Lappert らの方法<sup>10)</sup>に、N,N-ジメチルベンズアミドは、Coppinger らの方法<sup>11)</sup>にベンジリデンアニリンは、Bigelow らの方法<sup>12)</sup>にしたがって、それぞれ合成したものを使用した。ベンズアルデヒド、塩化ベンゾイル、安息香酸メチル、アセトフェノンは、常法により乾燥減圧蒸留した。ベンゾフェノン、ベンジル、

ナトリウムメトキシド、金属リチウム、p-トルエンスルホン酸、2,4-ジニトロフェニルヒドラジンは、市販品をそのまま使用した。2,5-ジヒドロアニソールは、Heico 社から提供されたものをそのまま使用した。また、リチウムメトキシドは、乾燥メタノール中で金属リチウムを加熱還流して合成した。ビス(ジベンゾニトリル)塩化パラジウム(II)は、Kharash らの方法<sup>13)</sup>にしたがって合成した。その他の試薬は、第2章と第3章の合成法および精製法に準じた。

## 2.1 p-ベンゾキノンと1,4-ジヒドロフタル酸ジメチルとの反応

2.1.1 無触媒反応：リービッヒ冷却器を付した20ml二つ口丸底フラスコに、p-ベンゾキノン108mg(1.00mmol)を溶解させたトルエン溶液5.0mlを採り、これに、1,4-ジヒドロフタル酸ジメチル196mg(1.00mmol)を溶解させたトルエン溶液5.0 mlを加え、1時間加熱還流した。得られた反応混合物の溶媒を留去した後、四塩化炭素2 mlを加え、可溶成分をろ過によって分取し、溶媒留去後NMRを用いて、1,4-ジヒドロフタル酸ジメチルと脱水素生成物であるフタル酸ジメチルの比から収率を求めた。フタル酸ジメチル〔12〕の収率8%。1,4-ジヒドロフタル酸ジメチル：NMR(CDC1<sub>3</sub>) δ 2.98(s, CH<sub>2</sub>, 4H), 3.74(s, CH<sub>3</sub>, 3H), 5.69ppm(s, CH, 2H)；フタル酸ジメチル：NMR(CDC1<sub>3</sub>) δ 3.88(s, CH<sub>3</sub>, 3H), 7.4-7.8 ppm(m, Ph, 4H)。

2.1.2 テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)を用いた触媒反応：2.1.1と同様にして、p-ベンゾキノン108mg(1.00mmol)、1,4-ジヒドロフタル酸ジメチル196mg(1.00mmol)およびテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)57.8mg(50.0μmol)をトルエン中、1時間加熱還流した。〔12〕の収率72%。

2.1.3 ビス(トリフェニルホスフィン)(p-ベンゾキノン)パラジウム(0)を用いた触媒反応：2.1.1と同様にして、p-ベンゾキノン108mg(1.00 mmol)1,4-ジヒドロフタル酸ジメチル196mg(1.00mmol)およびビス(トリフェニルホス

フィン)(p-ベンゾキノン)パラジウム(0)37.0mg(50.0 $\mu$ mol)をトルエン中,1時間加熱還流した。〔12〕の収率~100%。

2.1.4 ビス(ベンゾニトリル)塩化パラジウム(II)を用いた触媒反応:

2.1.1と同様にして, p-ベンゾキノン108mg(1.00mmol), 1,4-ジヒドロフタル酸ジメチル196mg(1.00mmol)およびビス(ベンゾニトリル)塩化パラジウム(II)19.2mg(50.0 $\mu$ mol)を1,4-ジオキササン中, 5時間, 加熱還流した。〔12〕の収率12%。

2.2 p-ベンゾキノンと2,5-ジヒドロアニソールとの反応

2.2.1 無触媒反応: 2.1.1と同様にして, p-ベンゾキノン108mg(1.00mmol), 2,5-ジヒドロアニソール110mg(1.00mmol)を5mlの1,4-ジオキササン中, 5分間加熱還流した。冷却後, 均一溶液の一部を採取し, NMR測定により, ジヒドロアニソールとアニソールの比から収率を求めた。アニソール〔13〕の収率31%。p-ベンゾキノン: NMR(DOX)  $\delta$  6.75ppm(s, CH, 4H); ヒドロキノン: NMR(DOX)  $\delta$  6.56(s, Ph, 4H), 6.95ppm(s, OH, 2H)。

2.2.2 テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)を用いた触媒反応: 2.2.1と同様にして, p-ベンゾキノン108mg(1.00mmol), 2,5-ジヒドロアニソール110mg(1.00mmol)およびテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)57.8mg(50.0 $\mu$ mol)を1,4-ジオキササン中, 5分間加熱還流した。〔13〕の収率55%。

2.2.3 ビス(トリフェニルホスフィン)(p-ベンゾキノン)パラジウム(0)を用いた触媒反応: 2.2.1と同様にして, p-ベンゾキノン108mg(1.00mmol), 2,5-ジヒドロアニソール110mg(1.00mmol)およびビス(トリフェニルホスフィン)(p-ベンゾキノン)パラジウム(0)37.0mg(50.0 $\mu$ mol)を1,4-ジオキササン中, 5分間加熱還流した。〔13〕の収率44%。

### 2.3 クロルアニルと1,4-ジヒドロフタル酸ジメチルとの反応

2.1と同様にして、クロルアニル246mg(1.00mmol)、1,4-ジヒドロフタル酸ジメチル196mg(1.00mmol)を、トルエン中、6時間加熱還流した。〔12〕の収率23%。また、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)〔7〕あるいは、ビス(トリフェニルホスフィン)(p-ベンゾキノン)パラジウム(0)〔4b〕を触媒として5mol%用いた反応も同様に行なった。〔7〕を用いた〔12〕の収率26%、〔4b〕を用いた〔12〕の収率24%。

### 2.4 1,4-ナフトキノンと1,4-ジヒドロフタル酸ジメチルとの反応

2.1と同様にして、1,4-ナフトキノン158mg(1.00mmol)、1,4-ジヒドロフタル酸ジメチル196mg(1.00mmol)をトルエン中、6時間加熱還流した。〔12〕の収率2%。また、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)〔7〕あるいは、ビス(トリフェニルホスフィン)(p-ベンゾキノン)パラジウム(0)〔4b〕を触媒として5mol%用いた反応も同様に行なった。〔7〕を用いた〔12〕の収率13%。〔4b〕を用いた〔12〕の収率14%。

### 2.5 1,4-ジヒドロフタル酸ジメチルおよび2,5-ジヒドロアニソールのブランク実験

20mlフラスコ中に、1,4-ジヒドロフタル酸ジメチル196mg(1.00mmol)を溶解したトルエン10mlを採り、6時間加熱還流した。溶媒留去後、NMRを測定したが、フタル酸ジメチルは全く生成しなかった。同様に、20mlフラスコ中に、2,5-ジヒドロアニソール110mg(1.00mmol)を溶解した1,4-ジオキササン5mlを採り、5分間加熱還流したが、アニソールは全く得られなかった。

### 2.6 ビス(トリフェニルホスフィン)(p-ベンゾキノン)パラジウム(0)と1,4-ジヒドロフタル酸ジメチルとの化学量論反応

20ml二つ口フラスコに、ビス(トリフェニルホスフィン)(p-ベンゾキノン)パラジウム(0)370mg(0.500mmol)を溶解させたトルエン溶液5mlを採り、これに、1,4-ジヒドロフタル酸ジメチル98.1mg(0.500mmol)を溶解させたトルエン溶液5mlを加え、1時間加熱還流した。冷却後、2.1.1と同様にして収率を求めた。〔12〕の収率40%。

## 2.7 ブチルリチウムと2,5-ジヒドロアニソールから得られたリチオジヒドロアニソールと重水との反応

20ml二つ口丸底フラスコに、2,5-ジヒドロアニソール1.10g(10.0mmol)を溶解したTHF溶液4mlを採り、これを-78℃に冷却した。そこで、ブチルリチウム10.0mmolの石油エーテル溶液、約8mlを加えた。約-30℃で発熱反応が起こり、溶液は赤色に変化した。この赤色溶液を室温まで暖め、重水200mg(10.0mmol)を加えた。添加の際、気体の発生を確認した。室温で1時間かくはんした後、溶媒留去し、得られた反応混合物のNMRを測定した。デュウテリオ非共役ジエン(42%) : NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 2.8(br., CH<sub>2</sub>, 3H), 3.53(s, OMe, 3H), 4.6(br., MeOC=CH, 1H), 5.7ppm(br. s, CH=CH, 2H)。デュウテリオ共役ジエン(17%) : NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 2.2(br., CH<sub>2</sub>, 3H), 3.53(s, OMe, 3H), 4.9, 5.8ppm(br., CH=CH-CH=CO Me, 3H)。アニソール(41%) : NMR(CDCl<sub>3</sub>) 3.77(s, OMe, 3H), 6.8~7.4ppm(m, Ph 5H)。

## 2.8 ブチルリチウムによって促進された2,5-ジヒドロアニソールと水素移動反応

2.8.1 ベンズアルデヒドの還元 : 20ml二つ口丸底フラスコに、2,5-ジヒドロアニソール1.10g(10.0mmol)を溶解したTHF溶液4mlを採り、これを-78℃に冷却した。そこで、ブチルリチウム10.0mmolの石油エーテル溶液、約8mlを加えた。赤色に変化した溶液を0℃まで暖め、これに0℃でベンズアルデヒド1.

06g(10.0mmol)を溶解したTHF溶液4mlを加えた。溶液の色は、赤から淡黄色に変化した。室温まで暖め、5時間かくはんした。溶媒留去後、反応混合物を希塩酸で処理し、ジエチルエーテルで抽出した。ベンジルアルコールがほぼ定量的に得られた。NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 3.6(br.,OH,1H), 4.45(s,CH<sub>2</sub>,2H), 7.2ppm(br.Ph 5H)。

**2.8.2 塩化ベンゾイルの還元：**2.8.1と同様にして、2,5-ジヒドロアニソール551mg(5.00mmol)、ブチルリチウム5.00mmolおよび塩化ベンゾイル703mg(5.00mmol)をTHF中、室温で5時間反応させた。2.8.1と同様な後処理によって、安息香酸ベンジルを80%のNMR収率で得た。NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 5.30(s,CH<sub>2</sub>,2H), 7.1~8.2ppm(m,Ph,10H)。

**2.8.3 安息香酸メチルの還元：**2.8.1と同様にして、2,5-ジヒドロアニソール1.10g(10.0mmol)、ブチルリチウム10.0mmolおよび安息香酸メチル681mg(5.00mmol)をTHF中、24時間加熱還流した。2.8.1と同様な後処理によって、二つの生成物が得られた。ベンジルアルコール(90%)：NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 4.53(s,CH<sub>2</sub>,2H), 7.2ppm(br.,Ph,5H)。安息香酸ベンジル(10%)：NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 5.27(s,CH<sub>2</sub>,2H), 7.1~8.2ppm(m,Ph,10H)。

**2.8.4 アセトフェノンとの反応：**2.8.1と同様にして、2,5-ジヒドロアニソール551mg(5.00mmol)、ブチルリチウム5.00mmolから得られた赤色溶液に、アセトフェノン601mg(5.00mmol)を0℃で滴下すると同時に、激しい水素の発生が観察され、期待した水素移動は、ほとんど起こらなかった。

**2.8.5 N,N-ジメチルベンズアミドの還元：**2.8.1と同様にして、2,5-ジヒドロアニソール1.03g(9.35mmol)、ブチルリチウム9.35mmolおよびN,N-ジメチルベンズアミド1.39g(9.35mmol)をTHF中、室温で5時間反応させた。2.8.1と同様な後処理をした後、Allenの方法<sup>14)</sup>にしたがって、生成するベンズアルデヒドをヒドラゾンに誘導し、単離同定した。単離収率67%，mp 245-247℃(文献値<sup>15)</sup> 235℃)，IR(CHCl<sub>3</sub>) 1615cm<sup>-1</sup>(ν<sub>C=N</sub>)，NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 1.52(s,

NH, 1H), 7.4~8.4(m, Ph, 8H)および9.15ppm(m, CH, 1H)。

**2.8.6** ベンジリデンアニリンの還元：2.8.1と同様にして，2,5-ジヒドロアニソール1.02g(9.29mmol)，ブチルリチウム9.29mmolおよびベンジリデンアニリン1.68g(9.29mmol)をTHF中，24時間加熱還流した。2.8.1と同様な後処理をした後，p-トルエンスルホン酸塩として生成するベンジルアニリンを単離同定した。単離収率31%，mp 147-149℃(文献値<sup>16)</sup> 148-149℃)，IR(CHCl<sub>3</sub>) 2780( $\nu_{\text{NH}_2^+}$ )，1160および1008cm<sup>-1</sup>(以上： $\nu_{\text{SO}_2}$ )，NMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  2.32(s, Me, 3H)，4.40(s, CH<sub>2</sub>, 2H)，6.9~7.4(m, Ph, 14H)および7.6~7.8ppm(m, NH<sub>2</sub>, 2H)。

**2.8.7** ベンジルの還元：2.8.1と同様にして，2,5-ジヒドロアニソール1.01g(9.20mmol)，ブチルリチウム9.20mmolおよびベンジル1.93g(9.20mmol)をTHF中，24時間加熱還流した。2.8.1と同様な後処理をした後，エタノールから再結晶し，ベンゾインを得た。単離収率28%。mp 135~137℃(文献値<sup>17)</sup> 137℃)，IR(CHCl<sub>3</sub>) 3445( $\nu_{\text{OH}}$ )および1675cm<sup>-1</sup>( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ )，NMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  6.0(br. CH, 1H)，4.3~4.7(br., OH, 1H)および7.0~8.1ppm(br., Ph, 10H)。

**2.8.8** プロモジフェニルメタンとの反応：2.8.1と同様にして2,5-ジヒドロアニソール1.10g(10.0mmol)，ブチルリチウム10.0mmolおよびプロモジフェニルメタン2.47g(10.0mmol)をTHF(8ml)中，24時間加熱還流した。溶媒留去後水およびジエチルエーテル系で抽出を行なったところ，二層に不溶な固体生成物テトラフェニルエタンを単離収率43%で得た。mp 209.5~210.5(文献値<sup>18)</sup> 211℃)。NMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  4.72(s, CH, 2H)，7.1ppm(br. m, Ph, 20H)。また，エーテル層から，ジフェニルメタンが20%の収率で得られた。NMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  3.90(s, CH<sub>2</sub>, 2H)，7.2ppm(br. m, Ph, 10H)。

**2.8.9** アントラセンの還元：2.8.1と同様にして，2,5-ジヒドロアニソール551mg(5.00mmol)，ブチルリチウム5.00mmolおよびアントラセン891mg(5.00mmol)をTHF中，24時間加熱還流した。2.8.1と同様な後処理によって，9,10-ジヒドロアントラセン(30%)を得た。NMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  3.90(s, CH<sub>2</sub>, 4H)，7.2ppm

(br. s, Ph, 8H)。

## 2.9 ベンゾフェノンとの水素移動反応

2.9.1 2,5-ジヒドロアニソールとブチルリチウムを用いた反応：2.8.1と同様にして，2,5-ジヒドロアニソール1.10g(10.0mmol)，ブチルリチウム10.0mmolおよびベンゾフェノン1.82g(10.0mmol)をTHF中，24時間加熱還流した。2.8.1と同様な後処理によって，ベンズヒドロールを77%の収率で得た。NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 3.2(br., OH, 1H), 5.53(s, CH, 1H), 7.2ppm(br. m, Ph, 10H)。

一方，本反応をTHF中，-78℃で3時間行なった。反応終了後，室温まで暖めた後，溶媒留去し，水-ジエチルエーテル系で抽出を行なったところ，二層に不溶な生成物として，2-( -ヒドロキシジフェニルメチル)-3-シクロヘキセン-1-オンを18%の単離収率で得た。mp 177~179℃，IR(CHCl<sub>3</sub>) 3400(ν<sub>OH</sub>)，1662cm<sup>-1</sup>(ν<sub>C=O</sub>)，NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 1.83, 2.33(CH<sub>2</sub>, 4H), 2.25(OH, 1H), 3.6(br. m, CH, 1H), 5.93, 6.79(CH=CH, 2H), 7.3ppm(br. m, Ph, 10H)。

分析値 C 81.87%, H 6.55%

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>としての計算値 C 81.99%, H 6.52%

2.9.2 1,4-ジヒドロフタル酸ジメチルとナトリウムメトキシドを用いた反応：1,4-ジヒドロフタル酸ジメチル1.12g(5.34mmol)を20ml二つ口丸底フラスコに採り，THF17mlを溶媒として加え，かくはんしながら，室温でナトリウムメトキシド0.288g(5.34mmol)を加えた。10分後，反応系がかつ色に変化したので，ベンゾフェノン0.973g(5.34mmol)を加えたが，顕著な色の変化は観察されなかった。反応が進行するにつれて，反応系の色は徐々に変化し，24時間加熱還流後には赤黄色に変化した。2.8.1と同様な後処理によって，ベンズヒドロールを40%の収率で得た。NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 5.80(s, CH, 1H), 4.3~4.6(br., OH 1H), 7.2ppm(br., Ph, 10H)。



2.10 ベンズアルデヒドあるいは塩化ベンゾイルと水素化リチウムとの反応

2.10.1 ベンズアルデヒドとの反応：50mlフラスコに水素化リチウム79.5mg(10.0mmol)を採り，これに溶媒として，THF20mlと石油エーテル8mlを加えた。そして，さらに，ベンズアルデヒド1.06g(10.0mmol)を溶解したTHF溶液20mlを加え，室温で5時間反応させた。2.8.1と同様な後処理をし，ベンジルアルコール(5%)を得た。残りは，原料回収であった。そこで，THF中，8時間加熱還流したところ，安息香酸ベンジル(86%)とベンジルアルコール(14%)が得られた。安息香酸ベンジル：NMR(CDC1<sub>3</sub>) δ 5.30(s, CH<sub>2</sub>, 2H), 7.1~8.2ppm(m, Ph, 10H)。ベンジルアルコール：NMR(CDC1<sub>3</sub>) δ 3.6(br., OH, 1H), 4.50(s, CH<sub>2</sub>, 2H), 7.2ppm(br. m, Ph, 5H)。

2.10.2 塩化ベンゾイルとの反応：2.10.1と同様にして，水素化リチウム79.5mg(10.0mmol)と塩化ベンゾイル1.41g(10.0mmol)をTHF(40ml)-石油エーテル(8ml)混合溶媒中，室温で5時間反応させたが，反応は全く進行せず原料回収であった。

### 3 結果と検討

3.1 パラジウム(0)錯体を触媒とするキノン類と1,4-ジヒドロベンゼン誘導体との水素移動反応

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)〔7〕あるいはビス(トリフェニルホスフィン)(p-ベンゾキノン)パラジウム(0)〔4b〕を触媒(5mol%)とし，キノン類と等モルの1,4-ジヒドロフタル酸ジメチル〔10〕，あるいは2,5-ジヒドロアニソール〔11〕をトルエンあるいはジオキササン中，加熱還流させると，水素移動が起こった(表1)。p-ベンゾキノン〔4a〕と電子吸

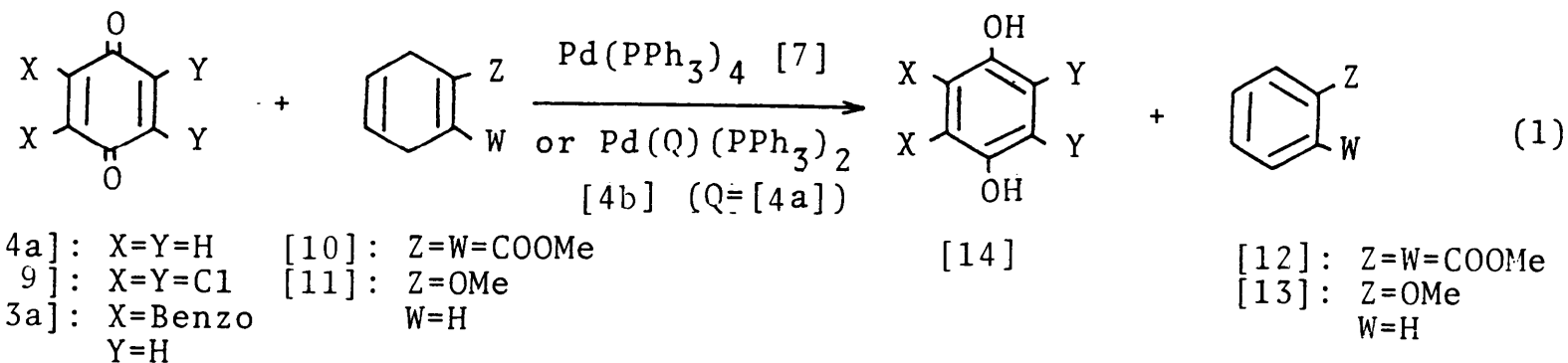


Table 1 Hydrogen transfer of dihydrobenzenes to quinones catalyzed by palladium(0) complexes

Quinones	Dihydrobenzenes	Reactn. condn.	Catalyst <sup>a)</sup>	Yield(%) <sup>b)</sup>
[4a]	{ [10] [11]	reflux-1h in toluene	none [7] [4a]	8 72 ~100 <sup>c)</sup>
		reflux-5min in dioxane	none [7] [4a]	31 55 44
[9]	[10]	reflux-6h in toluene	none [7] [4a]	23 26 24
[3a]	[10]	reflux-6h in toluene	none [7] [4a]	2 13 14

a) 5 mol%.

b) NMR yield of [12] or [13].

c) 12% Yield for PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub> at reflux-5h in dioxane.

引性置換基を有する〔10〕との反応において、〔7〕あるいは〔4b〕の著しい触媒効果が認められた。特に、キノン錯体〔4b〕を用いた場合には、反応は1時間で完結し、ヒドロキノン〔14〕およびフタル酸ジメチル〔12〕をほぼ定量的に得た。一方、キノン〔4a〕と(共役的)電子供与性置換基を有する〔11〕との反応では、〔7〕あるいは〔4b〕は、わずかに反応を促進した。また、〔4a〕より水素受容性の大きいクロルアニル〔9〕と〔10〕との反応では〔7〕あるいは〔4b〕の触媒効果は認められなかった。おそらく、白金(0)で報告<sup>19)</sup>されているような酸化的付加反応が進行し、零価パラジウムが二価錯体となり、触媒活性を失うためと考えられる。また、これを支持するように、二価錯体であるビス(ベンゾニトリル)塩化パラジウムは、触媒不活性であった。なお、ジヒドロベンゼン誘導体である〔10〕あるいは〔11〕は、熱的にはかなり安定であり、それぞれの水素移動反応条件下では、ともに脱水素生成物〔12〕あるいは〔13〕は全く得られなかった。

次に、触媒の作用機構についての知見を得るため、キノン〔4a〕およびそのパラジウム(0)錯体〔4b〕の酸化還元挙動をサイクリックボルタンメトリーによって検討した。得られた測定結果を図1に示す。キノン〔4a〕の還元ピークは、パラジウム(0)と配位することによって、0.62V難還元側にシフトした(aとa')。一方、パラジウム(0)の酸化ピークは、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)〔7〕と比較して、0.83V難酸化側にシフトした(bとb')。すなわち、p-ベンゾキノン〔4a〕は、パラジウム(0)との錯体形成によって不活性化し、その酸化力は減少した。したがって、(1)式の水素移動反応においては、まず遊離のキノン〔4a〕が触媒〔7〕と反応し、よく知られているように容易にキノン錯体〔4b〕となり、次にその錯体〔4b〕が、ジヒドロフタル酸ジメチル〔10〕を活性化させ、水素供与能を高めるのであろう。一方、〔10〕とキノン錯体〔4b〕の化学量論反応は、同様の条件下、40%しか進行しなかった。これらの結果は、〔4b〕によって還元力の高められた〔10〕

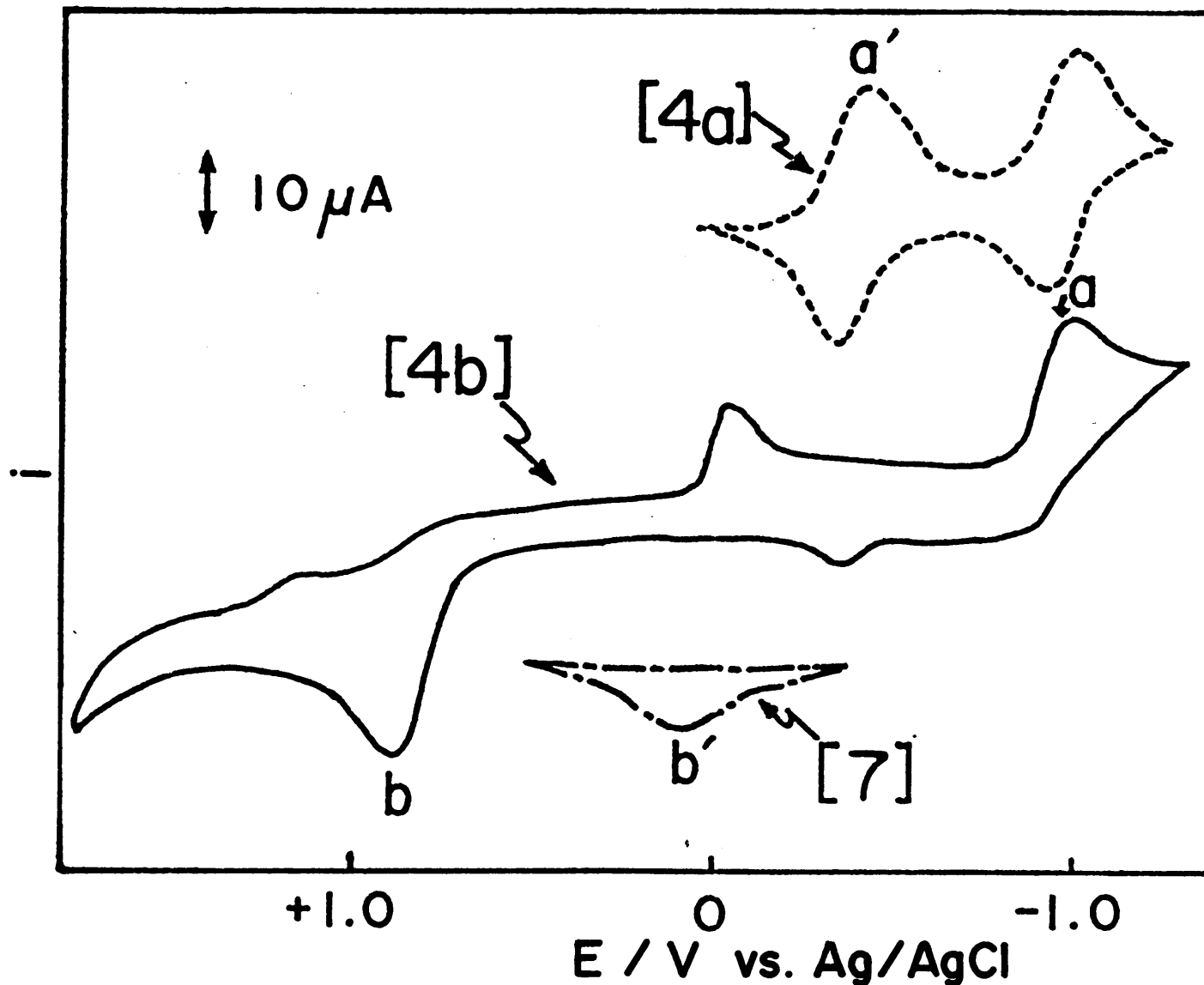
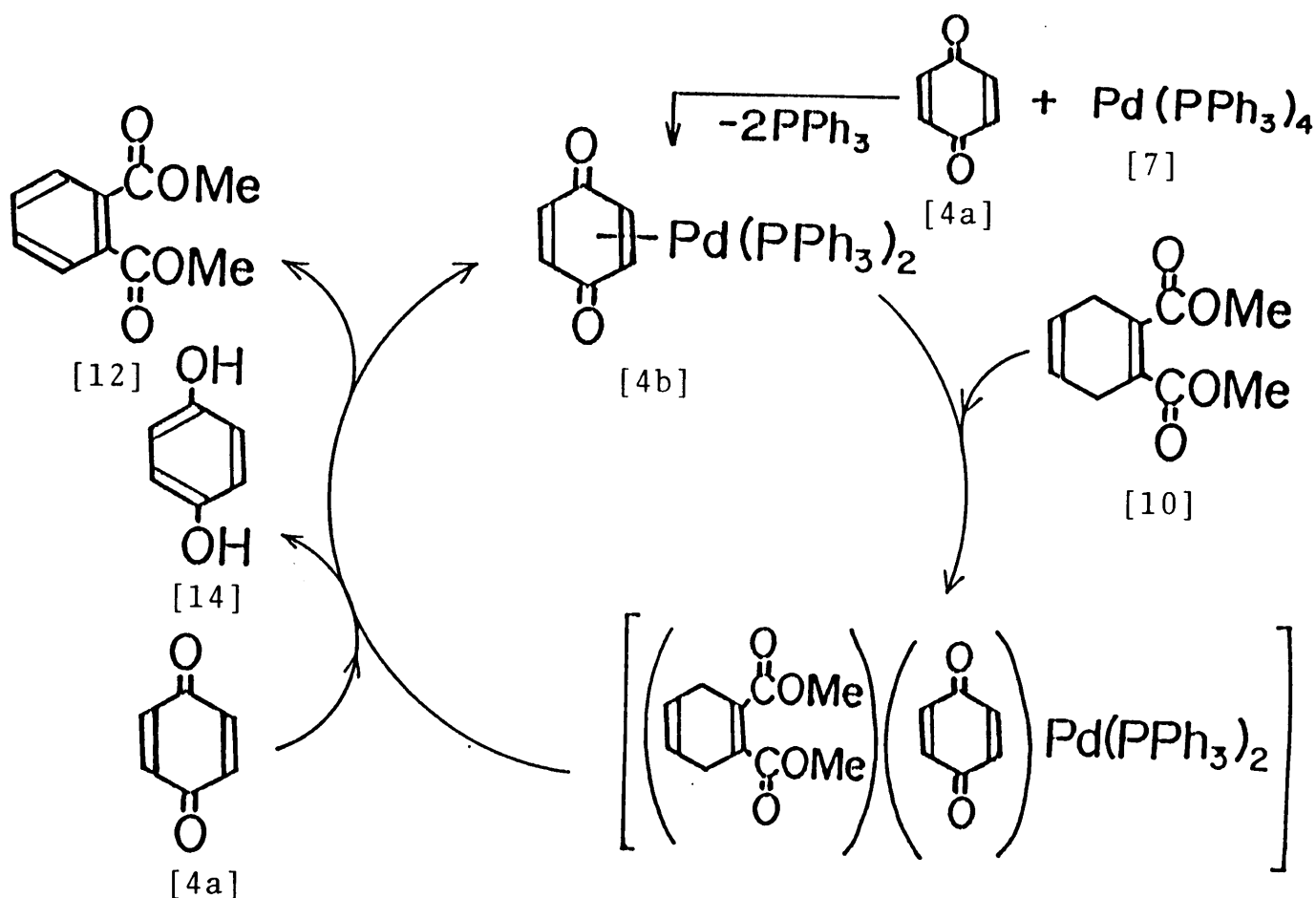


Fig.1 Cyclic voltammograms for [4a], [4b] and [7]  
 [4a] and [4b]:  $10^{-3}$  M ; [7]:  $10^{-4}$  M ; Scan rate: 100 mV/sec  
 With platinum electrode in 0.1 M  $NEt_4PF_6-CH_3CN$  at 25°C

が、錯体〔4b〕内のキノンと反応するより、むしろ遊離のキノン〔4a〕と反応する可能性の方が強いことを示唆している。なお、ビス(ジュロキノン)ニッケル(0)は、遊離のジュロキノンより酸化力が大きいと報告されているが<sup>20)</sup>、本反応においては、〔10〕より酸化されやすい9,10-ジヒドロアントラセンとの反応が、同様の反応条件下でほとんど進行しなかったことから、〔10〕ではなく、キノン〔4a〕が活性化された反応過程は否定されるであろう。スキーム1に、一つの仮想的な反応機構を示す。

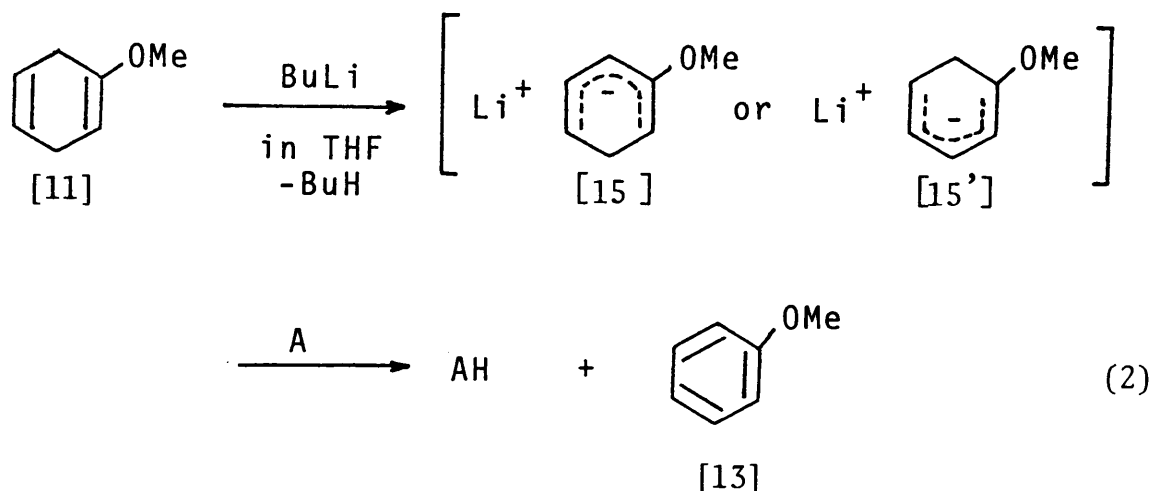


Scheme 1

### 3.2 ブチルリチウムによって促進された2,5-ジヒドロアニソールの水素受容体への水素移動反応

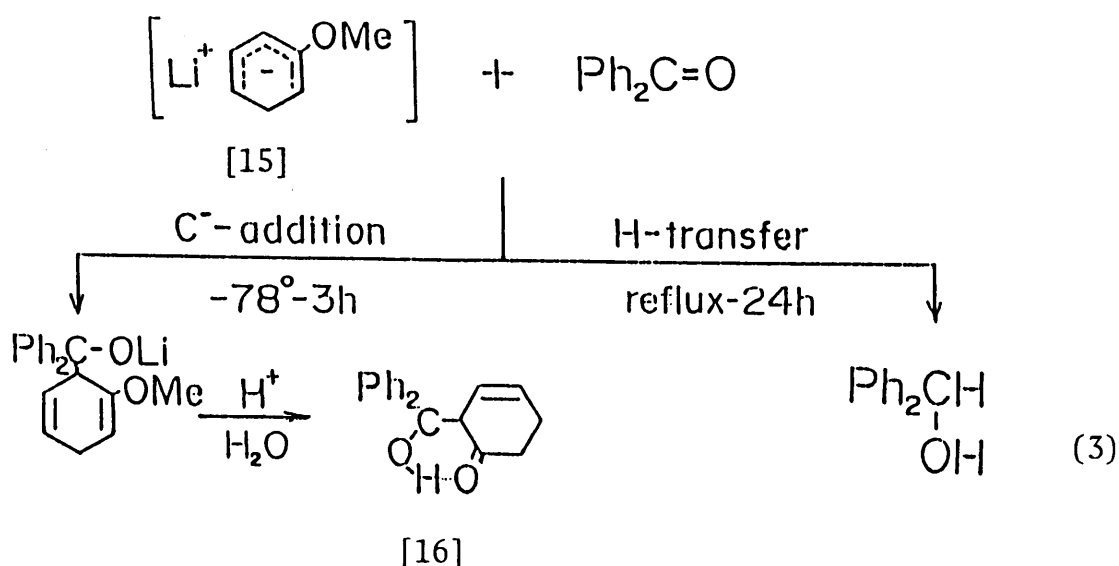
3.2.1 リチオジヒドロアニソール〔15〕の生成と確認：リチオジヒドロアニソール〔15〕は、THF中、2,5-ジヒドロアニソールおよびブチルリチウムから、ブタンの発生を伴って得られた。溶液の赤色は、 $-30^{\circ}\text{C}$ 以上で現われ、〔15〕の生成を示していると考えられる。また、構造がNMRスペクトルによって確かめられている安定なジメチルシクロヘキサジエニルアニオンが、3,3-ジメチル-1,4-シクロヘキサジエンとブチルリチウムから得られたという既知の報告<sup>21)</sup>によっても〔15〕の生成は示唆された。さらに、〔15〕の生成を確認するために、重水との反応を検討した。THF中、室温で1時間反応させたところジウテリオ化された非共役ジエン42%、ジウテリオ化された共役ジエン17%、および脱水素化生成物であるアニソール41%を得た。この結果は、〔15〕が重水とカルボアニオンとしてだけでなく、水素供与体としてもまた反応したということを示している。

3.2.2 水素受容体との水素移動反応：水素受容体との反応によって得られた結果を表2に示す。反応は、温和な条件下で進行し、好収率で相当する水素化生成物が得られた(式2)。興味深いことに、〔15〕はカルボアニオン構造

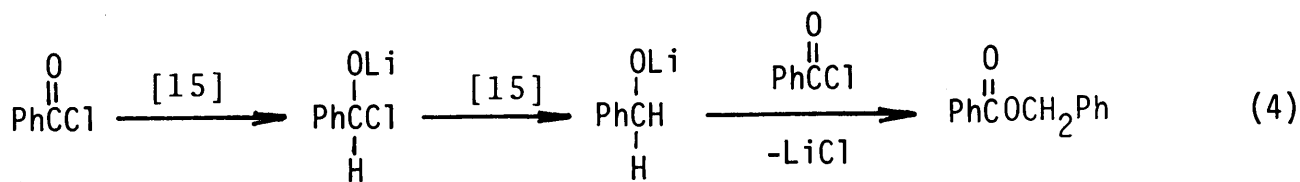


にもかかわらず、通常のカルボアニオンとしてより、むしろ水素供与体として優先的に作用した。おそらく、芳香族性の回復が駆動力として強く働くためであろう。

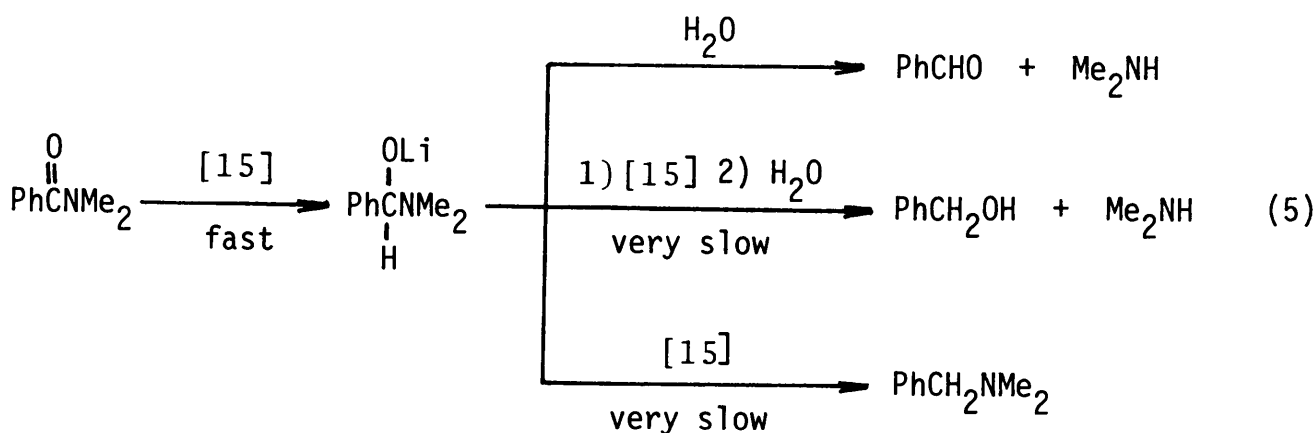
ベンゾフェノンとの、 $-78^{\circ}\text{C}$ という低温条件下での反応において、THF還流条件では得られなかった生成物が生じた。すなわち、中間体〔15〕が、カルボアニオンとして、ベンゾフェノンのカルボニル炭素に付加し、ビニルエーテル誘導体が生じた後、後処理の酸加水分解によって〔16〕が生成した(式3)。なお、〔16〕は、18%の単離収率で得られ、IR, NMRおよび元素分析によって同定された。



塩化ベンゾイルとの反応においては、安息香酸ベンジルが80%の収率で得られた。通常、酸ハロゲン化物は、水素化アルミニウムリチウムや水素化ホウ素ナトリウムによってアルコールに還元される<sup>22)</sup>。本試薬では、エステルが生成しており、一つの特徴と言えよう。一つの仮想的な反応パスを次に示す(式4)。

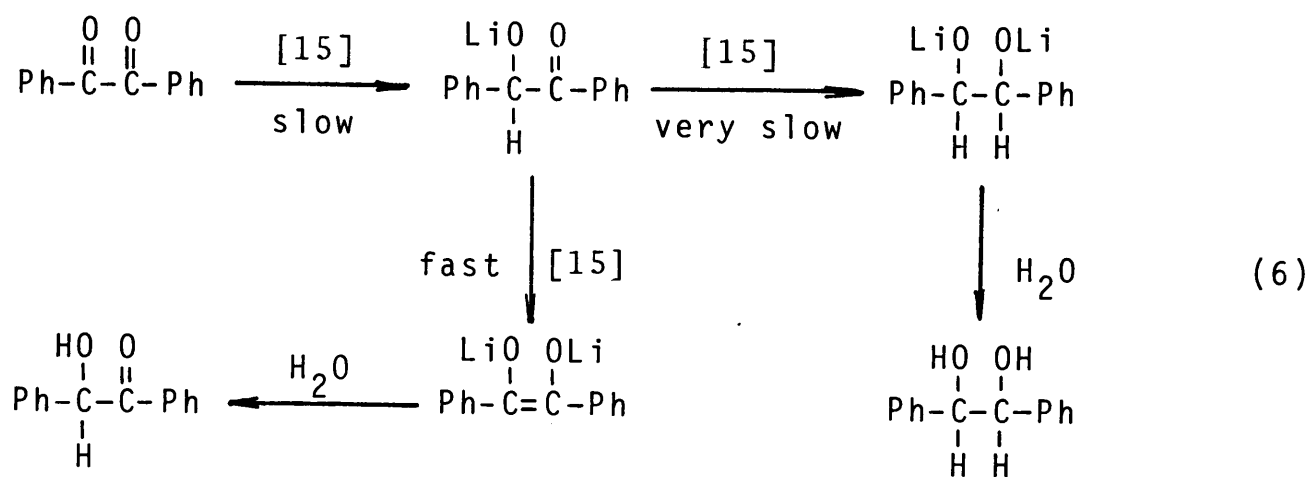


N,N-ジメチルベンズアミドとの反応においては，ベンズアルデヒドをヒドラゾン誘導体として，67%の単離収率で得た。一般に，水素化ホウ素ナトリウムではアミドを還元することはできない。通常，水素化アルミニウムリチウムを用いた場合，アミドからは主としてアルコールやアミンを生成するが，溶媒，モル比，添加順序等を選択することによって，好収率でアルデヒドを得ることができる<sup>23)</sup>と報告されている。本還元剤も，アミドからのアルデヒドの合成法としては，試薬合成の容易さ，反応操作の簡便さを考え合わせると，水素化アルミニウムリチウムに匹敵するほど有機合成試薬として有用となりうるであろう。仮想的な反応パス(式5)を次に示すが，アミドを選択的にアルデヒドの段階で停止することができたということは，アルコールやアミンを生成する，第二の還元段階である求核置換反応が，最初の還元段階であるカルボニル炭素への求核的付加反応より非常に困難であることを示唆している。





ベンジルとの反応においては，ベンゾインを28%の単離収率で得た。水素化アルミニウムリチウムを用いた場合には，ベンゾインは得られず，ヒドロベンゾイン(81%)が主として生成すると報告されている<sup>24)</sup>。本試薬〔15〕の場合には，最初の還元段階でカルボニル炭素に付加した水素は，他方のカルボニル基のα位にあたり，結果として酸性水素となる。そこで，アセトフェノンとの反応において観察されたように，〔15〕がさらに塩基としてプロトン引き抜きを行ない，エノール型への変化をもたらすために第二段階の還元が妨害されるのであろう。なお，〔15〕とベンジルとのモル比を2：1に変えても収率はほとんど変化しなかった。すなわち，収率の低さは酸性水素の引き抜きに作用する〔15〕の消費によるものではなく，ベンジル自身の〔15〕に対する反応性の低さを示しているのであろう。一つの仮想的な反応パスを次に示す(式6)。



次に，本反応の水素供与体が，〔15〕の分解によって生じる水素化リチウムではないということを確認するために，水素受容体と水素化リチウムとの反応を検討した。塩化ベンゾイルと水素化リチウムとの反応では，室温5時間という同様な条件下で，微量しか安息香酸ベンジルは得られなかった。また，ベンズアルデヒドと水素化リチウムとの反応においては，より厳しいTHF中，8時間還流の条件下，主生成物として，〔15〕を用いた反応で唯一の生成物であっ

たベンジルアルコールではなく、安息香酸ベンジル(86%)が得られた<sup>25)</sup>。これらの実験結果から、本反応が水素化リチウム経由で進行している可能性は、非常に小さいと考えられる。

Table 1 Reaction of [15] with hydrogen acceptor(A)

Hydrogen acceptor	Reaction conditions		Product	Yield <sup>a)</sup> (%)
	Temp.(°C)	Time(h)		
PhCHO	r. t.	5	PhCH <sub>2</sub> OH	~100
PhCOCl	r. t.	5	PhCOOCH <sub>2</sub> Ph	80
PhCOOMe <sup>b)</sup>	reflux	24	PhCH <sub>2</sub> OH	90
PhCOPh	reflux	24	PhCH(OH)Ph	77
PhCOMe	reflux	24	c)	-
PhCONMe <sub>2</sub>	r. t.	5	PhCHO	67 <sup>d)</sup>
PhCH=NPh	reflux	24	PhCH <sub>2</sub> NHPh	31 <sup>e)</sup>
PhCOCOPh	reflux	24	PhCH(OH)COPh	28 <sup>f)</sup>
Ph <sub>2</sub> CHBr	reflux	24	Ph <sub>2</sub> CHCHPh <sub>2</sub>	43 <sup>g)</sup>
anthracene	reflux	24	h)	30

a) Yields are determined by NMR.

b) Molar ratio: [15]/(A)=2.

c) The  $\alpha$ -hydrogen atom of acetophenone was attacked by [15], and hydrogen gas was evolved.

d) Isolated as 2,4-dinitrophenylhydrazone.

e) Isolated as p-toluenesulfonamide derivative.

f) Isolated yield.

g) Diphenylmethane was also obtained(20%).

h) 9,10-Dihydroanthracene was obtained selectively.

文 献

- 1) E. A. Braude, L. M. Jackman, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1954, 3564.
- 2) E. A. Rraude, R. P. Linstead, P. W. D. Mitchell, K. P. H. Wooldridge, *ibid.*, 1954, 3595.
- 3) I. D. Entwistle, R. A. W. Johnstone, R. P. Telford, *J. Chem. Research (S)*, 1977, 117.
- 4) A. S. Berenblyum, A. G. Knizhnik, S. L. Mund, I. I. Moiseev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1979, 2157.
- 5) D. M. Hedstrand, W. H. Kruizinga, R. M. Kellogg, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 1255.
- 6) R. B. Bates, D. W. Gosselink, J. A. Kaczynski, *Tetrahedron Lett.*, 1967, 199.
- 7) R. Paul, S. Tchelitcheff, *Compt. Rend.*, 239, 1222(1954).
- 8) J. E. Hofmann, P. A. Argabright, A. Schriesheim, *Tetrahedron Lett.*, 1964, 1005.
- 9) A. Numata, K. Ono, H. Irie, S. Ueo, *J. Pham. Soc. Jpn.*, 1968, 1151.
- 10) K. Jones, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, 1965, 1944.
- 11) G. M. Coppinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 1372(1954).
- 12) L. A. Bigelow, H. Eatouge, "Organic Synthesis", Coll. Vol. I, p.80(1941).
- 13) M. S. Kharash, R. C. Seyler, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 882(1938).
- 14) C. F. H. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 2955(1930).
- 15) Beilsteins Handbuch, 15, 491.

- 16) S. Mizushima, "Encyclopedia Chimica", Kyoritsu, 8(1964) p.466.
- 17) Beilsteins Handbuch, 8, 167.
- 18) Beilsteins Handbuch, 5, 1371.
- 19) S. Cenini, R. Ugo, G. LaMonica, *J. Chem. Soc. A*, 1971, 416.
- 20) A. N. Nesmeyanov, T. A. Peganova, L. I. Denisovich, L. S. Isaeva, A. G. Makarovskaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 230, 1114(1976).
- 21) R. B. Bates, D. W. Gosselink, J. A. Kaczynski, *Tetrahedron Lett.*, 1967, 205.
- 22) C. E. Sroog, H. M. Woodburn, "Organic Synthesis", Coll. Vol. IV, p.271(1963).
- 23) L. I. Zakharkin, D. N. Maslin, V. V. Gavrilenko, *Tetrahedron*, 25, 5555(1969).
- 24) L. W. Trevoy, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1675 (1949).
- 25) F. W. Swamer, C. R. Hausser, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 2647 (1946).

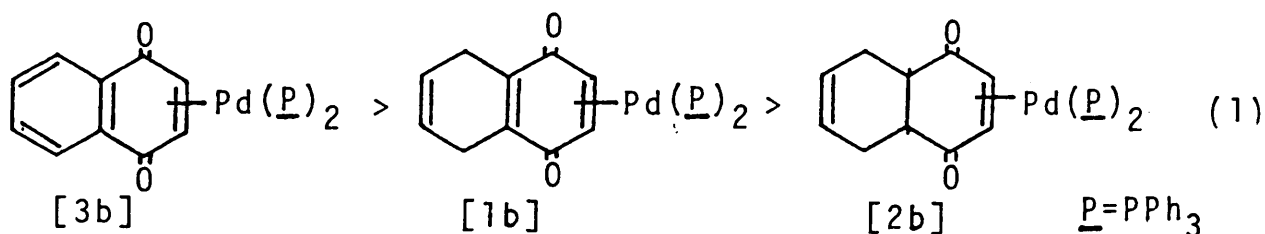
## 第5章 総括

本論文では、電子受容体が配位したパラジウム(0)錯体の合成および酸化還元反応について研究した。本章では、これらの研究結果から明らかになった事項を、下記の項目に分けて要約し総括とする。

1. 電子受容体が配位したパラジウム(0)錯体の合成
2. 電子受容体が配位したパラジウム(0)錯体の電気化学的性質
3. パラジウム(0)錯体あるいはプチルリチウムによって促進された水素移動反応

### 1. 電子受容体が配位したパラジウム(0)錯体の合成

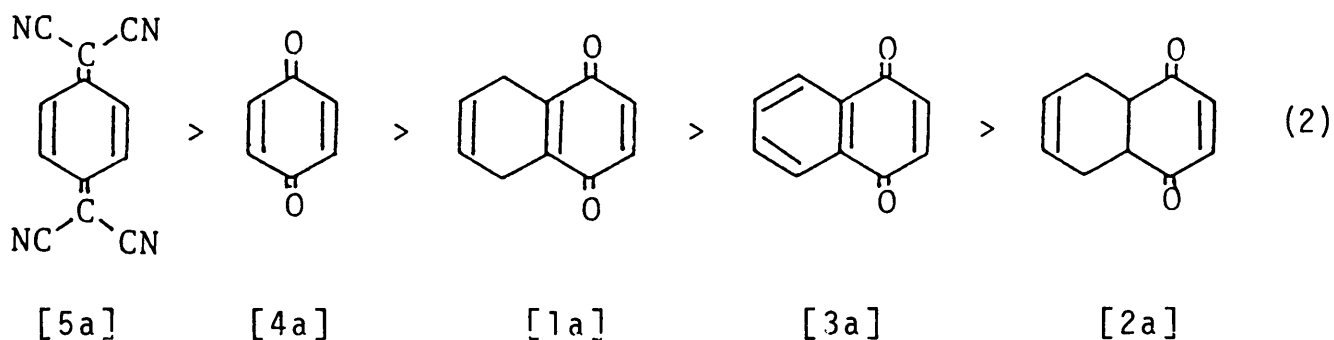
分子内に電子吸引性および供与性部位の両方をもつ5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノンとテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)との反応によって、新しい型の相当するビス(トリフェニルホスフィン)(キノン)パラジウム(0)錯体を好収率で合成することができた。これらの錯体は、IR およびNMRスペクトルによって、孤立した炭素・炭素二重結合ではなく、キノンあるいはジヒドロキノンの共役炭素・炭素二重結合が、パラジウム(0)に配位していることが明らかとなった。また、配位子交換反応から、これらのオレフィニックキノン錯体の安定性が次の順序で大きくなることがわかった(式1)。



また、(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)錯体と過剰量のキノン類(p-ベンゾキノン、ジュロキノン、1,4-ナフトキノンおよびジヒドロあるいはテトラヒドロナフトキノン)およびジエン(1,5-シクロオクタジエン、2,5-ノルボルナジエン)との反応によって、ほとんど報告されていないホスフィン類を含まない(キノン)(ジエン)パラジウム(0)を好収率で合成することができた。なお、ジエンが存在しない場合には、キノンのみを配位子とする新規なパラジウム(0)錯体が得られた。

## 2. 電子受容体が配位したパラジウム(0)錯体の電気化学的性質

電子受容体であるキノン誘導体およびそれらのパラジウム(0)錯体の電気化学的性質が、ポーラログラフィーおよびサイクリックボルタンメトリーによって明らかになった。すなわち、第一に、5,8,9,10-テトラヒドロ-1,4-ナフトキノン以下のすべての遊離キノン誘導体は、二つの可逆波を示したが、すべてのパラジウム(0)錯体は不可逆波を示した。第二に、遊離キノン誘導体の還元半波電位は、次の順に易還元性であった(式2)。



第三に、遊離キノン誘導体の還元電位は、錯体形成によって難還元側にシフトし、そのシフトの程度は、遊離キノン誘導体の電子受容性に依存することが明らかになった。第四に、電子受容体との錯体形成によって、(ホスフィン)パラジウム(0)の酸化電位は、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム

(0)と比較して、難酸化側にシフトしたが、この酸化電位は、電子受容体が配位したすべての錯体に対して、ほとんど一定であるという興味深い知見が得られた。第五に、(シクロオクタジエン)パラジウム(0)錯体の酸化電位は、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)と比較して、電子受容体との錯体形成によって、相当するホスフィン錯体と同じように難酸化側にシフトした。ところが、その酸化電位は、相当するホスフィン錯体と異なり、キノン類の電子受容性に依存することがわかった。以上の錯体の電気化学的挙動から、錯体中における中心パラジウム金属からキノン誘導体への電荷移動が確認された。

### 3. パラジウム(0)錯体あるいはブチルリチウムによって促進された水素移動反応

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)あるいはビス(トリフェニルホスフィン)(p-ベンゾキノン)パラジウム(0)を触媒とする1,4-ジヒドロフタル酸ジメチルとp-ベンゾキノンの水素移動反応が見い出された。なお、この水素移動反応が、遊離のp-ベンゾキノンとビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)によって活性化された1,4-ジヒドロフタル酸ジメチルとの反応によって進行することを示唆する知見も得られた。

また、化学量論量のブチルリチウムを用いることによって、2,5-ジヒドロアニソールの水素供与能を著しく高めることに成功した。すなわち、中間体と考えられるリチオジヒドロアニソールは、カルボニル化合物のような水素受容体に対して、カルボアニオンとしてよりむしろ水素供与体として優先的に反応し相当する水素化生成物が好収率で得られた。なお、水素供与体が、水素化リチウムではないことも確認された。また、本試薬は、芳香族性の回復を駆動力とする新しい還元剤であり、酸ハロゲン化物およびアミドとの反応において、その特異性が認められた。

## 謝 辞

本研究は，1979年4月から1982年3月まで，静岡大学大学院電子科学研究科博士課程 電子材料科学専攻において行なわれたものであります。

本研究を進めるにあたり，終始御懇篤なる御指導，御激励を賜りました酒井鎮美教授に心から深謝します。

また，ひとかたならぬ御指導と貴重な御助言をいただいた藤波達雄助教授公私にわたり親切に御世話下さった小杉邦雄技官，および猪俣いつみ嬢をはじめとする歴代の研究室の事務役嬢に深く感謝します。

また，電気化学的測定に際して親切な御指導，御協力をいただいた本学工学部工業化学科第一講座の真木伸文教官，石田敬三技官および浜松医科大学桜幸子教官に心から感謝します。

本論文の作成にあたり，井本文夫教授，島岡五郎教授，藤村全戒教授，稲垣訓宏助教授，尾形強助教授，松島良華助教授の諸先生方に，多忙の中を親切に内容の検討をしていただき有意義な御助言を賜りましたことを深く感謝します。

さらに，J. Organometal. Chem. の編集委員である萩原信衛博士には，率直な御意見，御助言および親切な御指導をいただき，厚く御礼申し上げます。

また，日ごろから実験および考察面に積極的に参加し，数々の御協力をいただいた中野英彦氏をはじめとする，東堂陽一氏，柴田剛氏，塩崎克幸氏，鈴木幹雄氏，および研究室の諸兄に感謝の意を表します。

また，電子科学研究科および工業化学科の皆様方に，日ごろなにかと御世話になりましたことを感謝致します。

最後に，恩師酒井鎮美教授の御健康と今後の御活躍を心からお祈りするとともに，同教授に重ねて感謝の意を表します。



本論文に関する研究報告

本研究に関する発表文献

- (1) M. Hiramatsu, T. Fujinami and S. Sakai; "A new type of palladium(0) complex having both electron-withdrawing and -donating sites in a ligand; 5,8-dihydro- and 5,8,9,10-tetrahydro-1,4-naphthoquinone complexes," J. Organometal. Chem., **218**, NO. 3, pp. 409~416(1981).
- (2) M. Hiramatsu, T. Fujinami and S. Sakai; "Hydrogen transfer of 2,5-dihydroanisole to hydrogen acceptors promoted by butyllithium," Chem. Lett., **1982**, NO. 1, pp. 7~8.
- (3) 平松光夫, 中野英彦, 藤波達雄, 酒井鎮美; 「電子受容体が配位したパラジウム(0)錯体の合成と電気化学的性質」 静岡大学電子科学研究科研究報告, 第3号, pp. 17~26(1982).
- (4) M. Hiramatsu, H. Nakano, T. Fujinami and S. Sakai; "Electrochemical properties of palladium(0) complexes coordinated to quinone derivatives," J. Organometal. Chem., in press.
- (5) 平松光夫, 中野英彦, 藤波達雄, 酒井鎮美; 「パラジウム(0)錯体を触媒とするp-ベンゾキノンと1,4-ジヒドロフタル酸ジメチルとの水素移動反応」 日本化学会誌, 掲載決定.
- (6) M. Hiramatsu, K. Shiozaki, T. Fujinami and S. Sakai; "Preparation and electrochemical properties of palladium(0) complexes coordinated with quinones and dienes," J. Organometal. Chem., to be submitted.

本研究に関する学術講演

- (1) 酒井鎮美, 平松光夫, 藤波達雄; 「5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノン系錯体の合成およびその反応」 日本化学会第38秋季年会(1978年10月18日)講演予稿集Ⅱ p. 323(4G05).
- (2) 平松光夫, 藤波達雄, 酒井鎮美; 「ジ-またはテトラ-ヒドロ-1,4-ナフトキノン系錯体の合成と反応」 第10回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(1979年10月6日)講演予稿集 p. 226(3D02).
- (3) 平松光夫, 藤波達雄, 酒井鎮美; 「パラジウムに配位したキノン類の酸化還元」 第11回中部化学関係学協会中部支部連合秋季大会(1980年10月16日)講演予稿集 p. 190(1D26).
- (4) 平松光夫, 藤波達雄, 酒井鎮美; 「2,5-ジヒドロアニソールとブチルリチウムを用いた水素移動反応」 第12回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(1981年10月8日)講演予稿集 p. 2(1A02).
- (5) 平松光夫, 中野英彦, 藤波達雄, 酒井鎮美; 「キノン類の配位したパラジウム錯体の電気化学的性質」 第12回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(1981年10月8日)講演予稿集 p. 8(1A08).
- (6) 平松光夫, 中野英彦, 藤波達雄, 酒井鎮美; 「パラジウム(0)によって触媒化されたp-ベンゾキノンと1,4-ジヒドロベンゼン誘導体との水素移動反応」 日本化学会第44春季年会(1982年4月1日)講演予稿集Ⅱ p. 617(1C35).
- (7) 平松光夫, 塩崎克幸, 藤波達雄, 酒井鎮美; 「(キノン)(ジエン)パラジウム(0)錯体の合成と電気化学的性質」 日本化学会第46秋季年会(1982年10月4日)講演決定(2D23).

その他の学術講演

- (1) 酒井鎮美, 柴田剛, 平松光夫, 藤波達雄; 「ペンタカルボニル鉄とチオンカーボネート類との反応: 2-ジオキサレン型カルベン錯体の生成と反応」 日本化学会第43春季年会(1981年4月1日)講演予稿集Ⅱ p. 138(3D37).
- (2) 酒井鎮美, 柴田剛, 平松光夫, 藤波達雄; 「チオン型環状カーボネートとメタルカルボニルとの反応」 第12回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(1981年10月8日)講演予稿集 p. 5(1A05).
- (3) 酒井鎮美, 柴田剛, 平松光夫, 藤波達雄; 「チオン型環状カーボネートとメタルカルボニルとの反応」 日本化学会第44春季年会(1982年4月1日)講演予稿集Ⅱ p. 603(1C02).